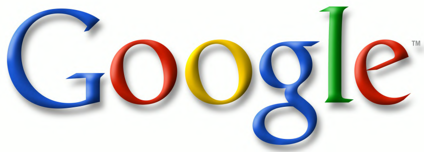






HANDBUCH

DER

PHYSIK

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. R. ABEGG-GÖTTINGEN, PROF. DR. F. AUERBACH-JENA, PROF. DR. F. BRAUN-STRASSBURG, DR. E. BRODHUN-BERLIN, DR. S. CZAPSKI-JENA, PROF. DR. P. DRUDE-LEIPZIG, PROF. DR. K. EXNER-WIEN, PROF. DR. W. FEUSSNER-MARBURG, PROF. DR. L. GRÆTZ-MÜNCHEN, DR. G. JÄGER-WIEN, PROF. DR. H. KAYSER-BONN, PROF. DR. F. MELDE-MARBURG, PROF. DR. A. OBERBECK-TÜBINGEN, PROF. DR. J. PERNET-ZÜRICH, DR. F. POCKELS-GÖTTINGEN, DR. K. PULFRICH-JENA, PROF. DR. F. STENGER(†), DR. R. STRAUBEL-JENA, PROF. DR. K. WAITZ-TÜBINGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

Dr. A. WINKELMANN

ORD. PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT JENA.

MIT 128 ABBILDUNGEN,
EINER INHALTSÜBERSICHT UND EINEM NAMENREGISTER FÜR DAS GANZE WERK.

ZWEITER BAND. ZWEITE ABTHEILUNG.



BRESLAU
VERLAG VON EDUARD TREWENDT
1896.

Inhaltsverzeichniss

zu Band II, 2. Abth.

Wärme.

Thermometrie.

I. Entwickelung der Thermometrie.

Zur Messung der Temperaturen können principiell alle Veränderungen dienen, welche feste, flüssige, dampf- und gasförmige Körper beim Zuführen und Entziehen von fühlbarer Wärme erleiden, falls diese Zustandsänderungen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls einerseits stetig verlaufen, anderseits hinreichend gross sind, um eine genaue Auswerthung zu ermöglichen und ferner genügend constant, um bei gleichen Temperaturen auch stets wieder denselben Betrag zu erreichen.

Trotz der unendlichen Zahl von Körpern und der grossen Mannigfaltigkeit der durch die Wärme erzeugten Erscheinungen besitzen wir zur Zeit doch noch keine praktisch leicht ausführbare Methode, welche gleichzeitig diesen unerlässlichen Bedingungen genügte und in dem ganzen Intervall der uns zugänglichen Temperaturen anwendbar wäre. Je nach der Natur des gewählten Körpers der zu beobachtenden Aenderungen und der für die Auswerthung derselben gewählten Einheiten ergeben sich für mehr oder weniger beschränkte Intervalle eine Reihe willkürlicher Scalen, die zunächst an einander angeschlossen, und deren Angaben vergleichbar gemacht werden müssen. Im Interesse der Vereinfachung aller auf Temperaturänderungen beruhenden Beziehungen ist schliesslich die an sich noch willkürliche Normalscala, auf welche alle anderen bezogen wurden, von der ihr noch anhaftenden und in der Natur des Körpers begründeten Individualität zu befreien, um zu einer von der thermometrischen Substanz ganz unabhängigen, absoluten Scala zu gelangen.

Sind auch gegenwärtig diese Aufgaben noch nicht im ganzen Umfange und in aller Strenge gelöst, so liegen doch bereits eine Reihe grundlegender Arbeiten vor, welche wenigstens in beschränkten Intervallen genaue und zuverlässige Temperaturmessungen, sowie eine Reduction derselben auf eine innerhalb gewisser Grenzen mit der thermodynamischen Scala übereinstimmenden Normalscala ermöglichen. Diese Untersuchungen, von V. REGNAULT in umfassender Weise begonnen, fallen alle in die letzten 50 Jahre, die früheren bieten meist nur noch historisches Interesse[1]) und kommen hier nur insofern in Be-

[1]) Vergl. die folgenden Veröffentlichungen, durch welche eine Reihe von allgemein verbreiteten Irrthümern beseitigt wurden: H. GIESWALD, Lehre von der Thermometrie, Weimar 1861. — FRITZ BURKHARDT, Die Erfindung des Thermometers und seine Gestaltung im 17. Jahrhundert, Basel 1867. — FRITZ BURKHARDT, Die wichtigsten Thermometer des 18. Jahrhunderts, Basel 1871. — RENOU, Histoire du Thermomètre, Versailles 1876. — SCOTT, Brief

tracht, als dieselben zur Festlegung genauer Fixpunkte und bestimmter noch gebräuchlicher Temperaturscalen führten, oder eine kritische Verwerthung älterer Beobachtungen ermöglichen.

Das erste Instrument, welches einigermaassen vergleichbare Temperaturschätzungen gestattete, war unstreitig das von GALILEI (nach VIVIANI 1593 erfundene), in Padua jedenfalls vor 1603 in den Vorlesungen benutzte Thermoskop[1]). Später verbesserte GALILEI dieses Instrument, theilte das Steigrohr in 100 Grade, ersetzte das Wasser durch Wein und machte meteorologische und physikalische Beobachtungen, wie aus dem Briefwechsel mit dem venetianischen Edelmanne SAGREDO hervorgeht. Dieser veränderte das Thermometer in Form und Dimensionen, verglich während dreier Jahre 3 Exemplare von verschiedener Grösse und fand dieselben in vollkommener Uebereinstimmung. SANCTORIUS, Professor der Heilkunde in Padua, benützte das »*instrumentum temperamentorum*«, nachdem er das Messrohr schlangenförmig gewunden, zur Schätzung der Temperatur der Luft und der Körpertheile der Fieberkranken, ja sogar zu Versuchen über die von der Sonne und vom Monde ausgestrahlten Wärmemengen[2]).

OTTO VON GUERICKE bog das Messrohr um und liess durch einen in den offenen Schenkel eintauchenden Schwimmer die Standänderungen auf einen Zeiger übertragen. Im Jahre 1643 wandte KIRCHER statt Wein (oder mit Säuren vermischtes Wasser) Quecksilber an. PASCAL bemerkte 1643, dass die Angaben vom Luftdrucke abhingen. Pater SCHOTT suchte 1657 diesem Uebelstande dadurch abzuhelfen, dass er beide Enden des Messrohres mit geschlossenen Kugeln versah; er muss somit als der Erfinder des Differentialthermometers angesehen wetden.

Wer zuerst statt der Ausdehnung der Luft diejenige einer Flüssigkeit zur Temperaturmessung verwendete und ob GALILEI auch hier den Anfang gemacht hat, ist nicht mit Bestimmtheit ermittelt, jedenfalls bediente sich bereits im Jahre 1631 der Arzt JEAN REY eines auf der Ausdehnung des Wassers beruhenden Thermometers. Nach ANTINORI waren schon 1641 geschlossene Weingeist-Thermometer vorhanden. GALILEI's Schüler, Grossherzog FERDINAND II. von Toscana, hat dieselben, wenn nicht erfunden, jedenfalls wesentlich verbessert Pater DAVISO giebt 1654 eine genaue Beschreibung derselben. Hiernach hatte das Gefäss die Grösse einer Flintenkugel, das Messrohr war luftfrei und mittelst aufgeschmolzener Glastropfen getheilt. Instrumente ähnlicher Art, wie die in den »Saggi di naturali esperienze« beschriebenen, sind 1829 von ANTINORI aufgefunden und 1831 von LIBRI verglichen worden. Sie stimmten in ihren Angaben so gut überein, dass sie nur nach einem und demselben Normalinstrumente graduirt sein können. Da ferner der Eispunkt wie vor 200 Jahren bei

---

Notes on the History of Thermometers. Quart. Journ. of R. Met. Soc. X, pag. 167—172. (Auszug in Fortschr. d. Phys. 40 (3), pag. 573). — CLEVELAND ABBE, Treatise on Meteorological Apparatus and Methods. Rep. of the Signal Officer for 1887, part. II. — E. GERLAND, Das Thermometer, VIRCHOW u. HOLTZENDORFF (20), No. 467, 1885. — R. WOLF, Handbuch der Astronomie, ihrer Geschichte und Literatur, I. Halbband, Zürich 1890, pag. 355.

[1]) Nach CASTELLI's Beschreibung bestand dasselbe zu jener Zeit aus einem Glasgefäss (von der Grösse eines Hühnereies), an welches ein ungefähr 2 Spannen langes Rohr von der Weite eines Strohhalmes geschmolzen war. GALILEI erwärmte das Gefäss mit den Händen, tauchte dann das enge Rohr in ein mit Wasser gefülltes Glas und demonstrirte die Zusammenziehung der Luft bei der Abkühlung.

[2]) Diesen 1609 begonnenen Anwendungen und der von ihm 1646 gegebenen Beschreibung und Abbildung ist wohl die grosse Verbreitung dieser ersten Thermometer zu verdanken.

13½° gefunden wurde und die von LUIGI ANTINORI 1657 in Florenz eingerichteten, 16 Jahre umfassenden meteorologischen Beobachtungen dieselbe Mitteltemperatur ergaben, welche in Florenz von 1820—30 beobachtet worden ist, so schliesst LIBRI daraus, dass die Angaben dieser Instrumente im Laufe der Zeit keinerlei Aenderung erlitten haben. (Dies steht jedoch im Gegensatze zu seitherigen Erfahrungen an neueren Thermometern.) Ausser diesen Weingeistthermometern benützten die Mitglieder der Florentiner Akademie bei speciellen Versuchen bereits Quecksilberthermometer, ja sogar ein Maximum-Minimum-Thermometer, ähnlich demjenigen von SIX.

Die Endpunkte der Scalen entsprachen ursprünglich den grössten Winterkälten und Sommerwärmen, später wurden als Fixpunkte die Temperatur einer Mischung von Eis und Salz und die Blutwärme benützt. Das Volumen eines Grades betrug ungefähr 0·002 bezw. 0·001 und bei empfindlichen 0·0001 des Gefässvolumens.

Ein solches Thermometer erhielt 1661 die Royal Society in England und BOYLE liess sofort von seinem Assistenten HOOKE ein ähnliches, aber oben offenes herstellen, bei welchem 1° = 0·0001 des Gefässvolumens entsprach. Solche offene Thermometer waren in England bis 1740 gebräuchlich und wurden erst durch die von FAHRENHEIT construirten, geschlossenen verdrängt. Aus dem Briefwechsel von HUYGENS mit der Royal Society geht hervor, dass HOOKE, dessen Geschicklichkeit sehr anerkannt wird, 1665 zwar mit Beobachtungen über die Constanz des Eispunktes beschäftigt war, jedoch noch die Kellertemperatur als Fixpunkt benützte. Später begann er die Zählung vom Eispunkte aus, wie aus seiner 1668 erschienenen (1664 von der Censur genehmigten) Micrographia hervorgeht.

HUYGENS und nicht HALLEY[1]) hat zuerst die Constanz des Siedepunktes des Wassers erkannt, denn 1665 schlägt er der Royal Society vor, den Volumina des Messrohres und des Gefässes ein bestimmtes Verhältniss zu geben und die Grade entweder vom Eispunkte oder vom Siedepunkte des Wassers zu zählen, »damit eine Zusendung der Thermometer nicht mehr nothwendig sei, um beobachtete Temperaturen zu vergleichen.«

DALANCÉ[2]) gab 1688 eine Anleitung zur Graduirung der Florentiner Thermometer. Er räth 2 bestimmte Fixpunkte zu markiren und das Intervall in 20 gleiche Grade zu theilen, als unteren Punkt den Gefrierpunkt des Wassers, als oberen den Schmelzpunkt der Butter zu wählen, empfiehlt aber auch die Temperatur tiefer Keller als Ausgangspunkt zu nehmen. Er construirte ferner ein Luftthermometer, indem er das grosse zu ¼ mit Quecksilber gefüllte kugelförmige Gefäss eines Heberbarometers zuschmolz. Aenderte sich auch bei diesem Instrumente gleichzeitig die Spannung und das Volumen der Luft, so war doch der Einfluss der Luftschwankungen beseitigt.

Ebenfalls in das Jahr 1688 fallen die Untersuchungen HALLEY's über die mittlere scheinbare Ausdehnung des Wassers, des Quecksilbers, des Weingeistes und der Luft zwischen den Temperaturen des gefrierenden und siedenden Wassers. Als thermometrische Substanzen empfiehlt er Luft und Quecksilber,

---

[1]) HUYGENS empfiehlt in einem anderen Briefe das Quecksilberthermometer zu physikalischen und meteorologischen Beobachtungen. Oeuvres complètes 4, pag. 327; V, pag. 228, 345, 360. Vergl. GERLAND: Zur Geschichte des Thermometers. Zeitschr. f. Instrkde. 13, 1893, pag. 340.

[2]) DALANCÉ, Traité des baromètres, thermomètres et notiomètres. Amsterdam 1688.

letzteres jedoch nur bedingt, der geringen Ausdehnung wegen. Anderseits macht er noch darauf aufmerksam, dass bei Barometerbeobachtungen auch die Temperatur gemessen werden müsse.

Auch NEWTON hatte, einer beiläufigen Bemerkung zufolge, schon 1680 die Wärme des siedenden Wassers als constant angesehen, aber erst 1701 berichtete er über seine Versuche, welche die Erwärmung der Körper betreffen und bei denen er sich eines Leinölthermometers bedient hatte. Den Gefrierpunkt des Wassers bezeichnete NEWTON mit 0, die Blutwärme mit 12 und fand den Siedepunkt des Wassers zwischen 33 und 34, so dass 1 Grad seiner Scale 3 Graden der Centesimalscala entspricht. Den Einfluss der Unregelmässigkeiten im Kaliber des Messrohres eliminirte NEWTON, indem er durch Eingiessen gewogener Quecksilbermengen die gleichen Volumina entsprechenden Strecken bestimmte und diese der Theilung zu Grunde legte.

Sehr grosse Verdienste um die Thermometrie erwarb sich in jener Zeit unstreitig FAHRENHEIT, dessen unermüdlichen und scharfsinnigen Bemühungen wir die Construction zuverlässiger und gut übereinstimmender Quecksilberthermometer verdanken[1]). Ursprünglich verfertigte er Weingeistthermometer, denen die Fixpunkte der Florentiner Thermometer zu Grunde lagen. Die Scala war in 180 Grade getheilt, der Nullpunkt lag in der Mitte. Der Astronom RÖMER scheint ihn bewogen zu haben, die Duodecimaltheilung beizubehalten, jedoch zur Vermeidung der negativen Zahlen den durch Mischung von Salmiak mit Eis und Wasser erhaltenen unteren Fixpunkt mit 0, die Blutwärme mit 24 oder besser mit 96 zu bezeichnen. Der Eispunkt fiel alsdann auf den Theilstrich 32. Seiner eigenen, 1727 in den Phil. Trans.[2]) veröffentlichten Abhandlung zu Folge hat FAHRENHEIT Quecksilberthermometer erst nach 1714 verfertigt und damit seine Untersuchungen über die Constanz des Siedepunktes des Wassers begonnen. Im Gegensatze zu der auch von AMONTONS ausgesprochenen Ansicht fand er, dass die Siedetemperatur des Wassers nicht constant sei, sondern mit dem Luftdruck variire. Er schreibt:

»Man kann hierauf ein Instrument gründen, mit welchem man, wenn nicht besser, doch eben so gut als mit dem Barometer den Luftdruck bestimmen kann«, und giebt die Zeichnung und Beschreibung eines projektirten Instrumentes. Danach hatte er die Absicht, das Messrohr von 0—96° zu theilen, dann eine Erweiterung einzuschalten, die bis 210° reichte und hierauf die Theilung wieder beginnen zu lassen, jedoch statt der Temperatur direkt die Barometerstände von 28—31 engl. Zollen aufzutragen. Er ist daher der Erfinder des Hypsothermometers. Da seine Quecksilberthermometer im siedenden Wasser nahe 212° zeigten, so setzte er fest, dass diese Zahl der Siedetemperatur des Wassers unter dem Drucke von 28″ par. oder 29·8 engl. Zoll entsprechen solle und markirte den Siedepunkt bei diesem Drucke. Durch wiederholte und abgeänderte Versuche überzeugte er sich, dass Wasser zwar unter den Gefrierpunkt abgekühlt werden könne, im Momente des Gefrierens aber eine Temperaturerhöhung bis zum Schmelzpunkte eintrete. Vergeblich bemühte er sich die Weingeist- und Quecksilberthermometer in Uebereinstimmung zu bringen, gab den letzteren jedoch den Vorzug und stellte sie in grösster Vollkommenheit her. Die Kleinheit der Grade, die Vermeidung negativer Zahlen und die in der Duodecimal-

---

[1]) Die erste Anregung hierzu scheint ihm 1709 CHRISTIAN WOLFF gegeben zu haben.

[2]) No. 381, 382, 384.

theilung beruhenden Vorzüge seiner Scala, sind wohl die Ursachen ihrer Verbreitung und Beibehaltung bis auf den heutigen Tag.

ANTOINE FERCHAULT DE RÉAUMUR suchte 1730[1]) wieder eine einfache Beziehung zwischen den Graden und dem Gefässvolumen herzustellen. Nachdem er mittelst eines calibrirten, geschlossenen Thermometers gefunden hatte, dass Alkohol, der zu $\frac{1}{5}$ mit Wasser vermischt war, sein scheinbares Volumen durch eine Erwärmung von der Temperatur des frierenden Wassers bis zur Siedetemperatur desselben um 80 pro Mille vergrösserte, theilte er die Fundamentaldistanz in 80 Grade. Erst später erkannte er, dass das beobachtete Volumen nicht dem Siedepunkt des Wassers, sondern dem des Alkohols entsprochen hatte, sowie dass bei Benützung des Gefrierpunktes leicht Unterkühlungen eintreten können. NOLLET veranlasste ihn (vielleicht schon im Jahre 1732) die Temperatur des schmelzenden Eises gleich Null zu setzen und den oberen Punkt mit 65 statt mit 80 zu bezeichnen. Da REAUMUR diese Aenderungen nicht bekannt gab und die nach seiner »Anleitung« bestimmten Fundamentalabstände um viele Grade von einander abwichen, so entstand dadurch, namentlich in den meteorologischen Beobachtungen, eine höchst bedauerliche Verwirrung, weil seine Thermometer auch ausserhalb Frankreichs grosse Verbreitung gefunden hatten[2]).

DE L'ISLE[3]) verfolgte ungefähr gleichzeitig (1733 bezw. 1736) ebenfalls das Ziel, den Grad als Bruchtheil des Gefässes zu definiren. Er bediente sich jedoch des Quecksilbers als thermometrischer Substanz. Den Raum, welchen dasselbe bei der Temperatur des siedenden Wassers in einem genau ausgemessenen cylindrischen Gefässe und in einer durch Verschieben und Ausmessen eines Quecksilberfadens sorgfältig calibrirten Röhre einnahm, bezeichnete er mit 10000 (bezw. 100000) und fand, dass bei der Abkühlung auf die Schmelztemperatur des Schnees eine scheinbare Verkleinerung des Quecksilbervolums um 150 solcher Einheiten eintrat. Er theilte den Fundamentalabstand in 150 Grade, setzte jedoch den Siedepunkt gleich 0, den Eispunkt gleich 150.

DUCREST[4]) machte 1740 auf die grossen, viele Grade betragenden Fehler des Siedepunktes und Gefrierpunktes der Thermometer von RÉAUMUR aufmerksam. Er wählte die Temperatur des Kellers der Sternwarte zu Paris als den einen, die Temperatur des siedenden Wassers als den anderen Fixpunkt und verwandte Alkohol als Thermometerflüssigkeit. Er nahm an, dass, wenn Luft über dem Alkohol eingeschlossen sei, die Ausdehnung bis zum Siedepunkt des Wassers regelmässig ausfalle. Als Normaldruck wählte er 27″ 9‴ Par. und berücksichtigte die Druckänderungen. Bei der Volumbestimmung verfuhr er wie DE L'ISLE, theilte aber die Distanz zwischen den Fixpunkten in 100 Theile. Später (1749) nachdem er die Constanz des Schmelzpunktes des Eises beobachtet hatte, wählte er diesen zwar als Fixpunkt, behielt aber seine Scala bei, indem er denselben $= -10{\cdot}4$, den Siedepunkt $= 100$ setzte und das Intervall in 110·4 Grade theilte.

Einem von LINNÉ geschriebenen Briefe zufolge (ARAGO, Oeuvres VIII, pag. 608—609) hat dieser zuerst die noch jetzt gebräuchliche Centesimalscala,

[1]) Mémoires de l'Académie. Paris 1730.

[2]) Aus LAVOISIER's Vergleichungen in den Kellern der Sternwarte zu Paris geht hervor, dass RÉAUMUR'sche Thermometer statt 9·38° häufig 10·25°, also nahe einen Grad zu hoch zeigten.

[3]) Les thermomètres de mercure rendus universels. Mémoire pour servir à l'histoire et au progrès de l'Astronomie, pag. 267 ff.

[4]) Description de la méthode d'un thermomètre universel. 1740.

bei welcher der Eispunkt mit 0, der Siedepunkt mit 100 bezeichnet wird, angegeben und den Temperaturmessungen im botanischen Garten zu Grunde gelegt.

CELSIUS[1]) bestimmte 1736 die Ausdehnung des Quecksilbers, theilte den Fundamentalabstand in 100 Thle. und nannte den Siedepunkt des Wassers (bei 25″ 3‴ Par.) 0, den Eispunkt dagegen + 100. Auf Grund sorgfältiger eigener Untersuchungen und Vergleichungen empfahl CHRISTIN[2]) in Lyon 1740 die Quecksilberthermometer und 1743 (wie LINNÉ) die jetzt gebräuchliche hunderttheilige Scala. Auf die Variationen des Siedepunktes mit dem Barometerstande nahm er ebenso wenig Rücksicht wie DE L'ISLE und RÉAUMUR.

DE LUC[3]) hat das Verdienst, die RÉAUMUR'schen Thermometer 1772 endgültig beseitigt zu haben. Zunächst wies er die schlechte Qualität der nach den Vorschriften von RÉAUMUR hergestellten Instrumente nach, dann nahm er den im Jahre 1694 von RENALDINI gemachten und inzwischen namentlich von RICHMANN und NOLLET experimentell geprüften Vorschlag wieder auf, durch Mischung bestimmter Quantitäten eiskalten und siedenden Wassers eine Temperaturscala herzustellen. Er fand, dass die Angaben der Thermometer mit Quecksilberfüllung am besten mit dieser Scala übereinstimmten und ausserdem wegen der Kleinheit der specifischen Wärme und der guten Leitungsfähigkeit dieser Substanz auch am zuverlässigsten seien. Aus praktischen Gründen empfahl er, die von FAHRENHEIT und RÉAUMUR benutzten Zahlen zur Eintheilung des Fundamentalabstandes beizubehalten, nur solle man den Siedepunkt des Wassers bei 27″ pariser Zoll und 10° R. zum oberen Fixpunkt wählen.

Eine 1777 von der Royal Society berufene Commission, der CAVENDISH, MASKELYNE und DE LUC angehörten, setzte fest, dass wenn, wie CAVENDISH es wolle, der Siedepunkt im Dampfe bestimmt werde, der Punkt 212 einem Barometerstande von 29·8 engl. Zoll (756·91 *mm*), wenn das Thermometer aber in das Wasser eintauche, einem Barometerstand von 29·5 engl. Zoll (749·29) entspreche[4]).

Während einerseits durch die immer grössere Verbreitung der Quecksilberthermometer die genauere Messung der Temperaturen eingeleitet wurde, erhielt andererseits die Thermometrie eine neue Basis.

Bereits im Jahre 1699 hatte AMONTONS die Spannungszunahme der Luft bei der Erwärmung auf 100° bestimmt und erkannt, dass selbst ungleiche Luftmengen durch gleiche Erwärmung gleiche Spannkraft erhalten. Sofort machte er sich daran, auf dieses Princip gestützt, ein Normalthermometer herzustellen, damit alle Angaben auf eine feste Scala bezogen werden können. Sein Wunsch, mit dem von ihm 1703 construirten Thermometer dasjenige von DE LA HIRE vergleichen zu können, blieb leider unerfüllt.

Damit bei Temperaturänderungen nur die Spannung und nicht auch das Volumen variire, schlug DANIEL BERNOULLI vor, das Luftthermometer um eine horizontale Axe drehbar zu machen und stets so zu neigen, dass das Quecksilber im Manometerrohr auf derselben Marke einstehe.

---

1) Abhandl. d. königl. Schwed. Ges. 4, 1742, pag. 197—203. Im 11. Bde. pag. 177 findet sich die Notiz, dass die von CELSIUS, STRÖMER u. ECKSTRÖM in Schweden verfertigten Thermometer am Gefrierpunkt gemeiniglich 0°, am Siedepunkt 100 haben.

2) Ausführlich beschrieben im Almanach von Lyon vom Jahr 1745, auszugsweise schon 1743 in französischen und fremden Journalen.

3) Recherches sur les modifications de l'atmosphère 1722, part. 2, Chap. 2.

4) Später hat SHUCKBURG der Bequemlichkeit halber die 29·8 engl. Zoll auf 30″ bei 50° F. abgerundet und es ist dadurch die Fundamentaldistanz um 0·2° vergrössert worden (Phil. Trans. 1779).

Ausser TOBIAS MAYER, in dessen Nachlasse sich ein 1755 von ihm verfertigtes Quecksilberthermometer vorfand, welches neben den üblichen Eintheilungen auch eine »*Scala expansionum aeris*« aufwies (an welcher der Eispunkt mit 1000, der Siedepunkt mit 1380 bezeichnet war) hat wohl nur LAMBERT zu jener Zeit die Bedeutung der Arbeiten AMONTONS erkannt und in vollem Umfange gewürdigt. Auch er zog aus der Ausdehnung der Luft die Folgerung, »dass der Grad 0 der Wärme der absoluten Kälte entspreche, bei der die Luft so dicht zusammenfalle, bis sich ihre Theilchen durchaus berühren«. Er kehrte zu der ursprünglichen Construction des Luftthermometers von AMONTONS zurück und berücksichtigte bei der Bestimmung der Ausdehnung der Luft zwischen den Temperaturen des schmelzenden Eises und des (unter 28″ 5‴ par.) siedenden Wassers die Correctionen, wegen der gleichzeitigen Spannungsänderungen der Luft, der Ungleichheit des Calibers des Manometers und der Aenderung der Dichte des Quecksilbers durch die Temperatur. Auch der noch unbekannten Ausdehnung des Glases trug er dadurch Rechnung, dass er dem grösseren, noch nicht für die Ausdehnung corrigirten Werth des Quecksilbers 0·370 den Vorzug gab, der überdies das Mittel hielt zwischen den von AMONTONS, von CRUCQUIUS und von POLENI beobachteten Werthen[1]).

Aus seinen Vergleichungen von Thermometern mit calibrirten Röhren fand er im Gegensatze zu AMONTONS, dass die Ausdehnung des Alkohols wesentlich von der des Quecksilbers und der Luft abweiche und machte auf die hieraus sich ergebenden Thermometercorrectionen aufmerksam[2]). Die 1779 unmittelbar nach seinem Tode herausgegebene Pyrometrie muss daher als die erste wissenschaftliche Grundlage der Thermometrie angesehen werden.

Nach den Arbeiten von LAMBERT trat ein längerer Stillstand in der Thermometrie ein und später in gewissem Sinne sogar ein Rückschritt, indem zu Anfang des Jahrhunderts GAY-LUSSAC an Stelle des von LAMBERT angenähert richtig bestimmten Ausdehnungscoëfficienten der Luft den unrichtigeren Werth 0·00375 setzte, der nicht nur für die Luft und die sogen. permanenten Gase, sondern sogar für etwas überhitzte Dämpfe, also allgemein gelten sollte. Da DALTON in Folge eines Versehens zufällig zu demselben Werthe für die Ausdehnung der Luft gelangte, so wurde an der Richtigkeit dieser Resultate nicht gezweifelt, obschon GILBERT sehr bald das Versehen aufgedeckt und die Nichtübereinstimmung nachgewiesen hatte.

Erst RUDBERG hat im Jahre 1837 nach zweckmässigeren Methoden die Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten und des Spannungscoëfficienten der Luft sehr sorgfältig aufs Neue durchgeführt und unter sich gut übereinstimmende,

---

[1]) Vergl. LAMBERT, Pyrometrie, pag. 47. CRUCQUIUS u. POLENI benutzten ihre graduirten Thermometer zu meteorologischen Beobachtungen. Sie fanden für die Ausdehnung der Luft zwischen der Temperatur des schmelzenden Eises und des siedenden Wassers 0·411, 0·333, AMONTONS 0·417 u. T. MAYER 0·380.

[2]) Es erfordern daher die namentlich von MARTIN und von SWINDEN (Dissertation sur la comparaison du thermomètre. Amsterdam 1778, pag. 204—210. Positiones phisicae T. I. et II. Hardisso 1776) publicirten Tafeln zur Reduction der Scalen der älteren Thermometer eine Revision. RENOU bemerkt ferner (Histoire du thermomètre, pag. 20), dass diesen Tafeln noch nicht die jetzt angenommenen Definitionen der Fixpunkte zu Grunde liegen. Aber selbst wenn alle diese Correkturen berücksichtigt werden, so bleiben dennoch, namentlich bei niedrigen Temperaturen (vergl. z. B. GEHLER's Lex. 2, tom. 9, pag. 834) beträchtliche individuelle Abweichungen bestehen, die in der Verschiedenheit der angewandten Alkohole und in dem bei der Graduirung benützten Verfahren begründet sind.

aber wesentlich kleinere Werthe gefunden. Sein früher Tod hinderte ihn, die Untersuchungen auf andere Gase auszudehnen, doch war nun der Anstoss hierzu gegeben.

Im Jahre 1840 begannen MAGNUS in Berlin und REGNAULT in Paris gleichzeitig nach den von RUDBERG angewandten Methoden ihre klassischen Bestimmungen über die Ausdehnung der Gase und Dämpfe, durch welche nicht nur die Resultate von RUDBERG bestätigt, sondern auch wesentliche Abweichungen zwischen den Ausdehnungscoëfficienten von Gasen und Dämpfen und auch zwischen den Ausdehnungs- und Spannungscoëfficienten festgestellt wurden.

REGNAULT, dem in Folge eines besonderen Auftrages grössere Mittel zur Verfügung standen, erweiterte sein Programm. Er untersuchte die Zusammendrückbarkeit der Gase und deren Einfluss auf den Gang der Ausdehnung, verglich die Angaben verschiedener Gasthermometer mit denjenigen von Quecksilberthermometern und machte auf den Einfluss der chemischen Zusammensetzung sowie der physikalischen Behandlung auf den Gang der Ausdehnung des Glases aufmerksam. Auch die Ausdehnung des Quecksilbers namentlich in höheren Temperaturen wurde von ihm nach der von DULONG und PETIT benutzten hydrostatischen Methode aufs Neue sorgfältig ermittelt, sowie auch die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten. Durch diese Epoche machenden Arbeiten schuf REGNAULT für die Thermometrie eine breite, erst in neuester Zeit, nach wesentlicher Verbesserung der Messinstrumente etwas erweiterte experimentelle Basis für die theoretische Reduction der verschiedenen Temperaturscalen und eröffnete die Möglichkeit, zu einer absoluten Temperaturscala zu gelangen.

Auch die Construction der Quecksilberthermometer, speciell der Stabthermometer, sowie die Messung der Temperaturen mit solchen erfuhren durch ihn, ISIDOR PIERRE und BERTHELOT unmittelbar und mittelbar eine wesentliche Förderung, die in Frankreich und England zu dem Bestreben der Mechaniker führte, die Construction der Instrumente so zu verfeinern, dass dieselben bis auf Bruchtheile von Zehntelgraden ohne weiteres richtige Resultate lieferten.

Andererseits waren zuerst von BESSEL und HALLSTRÖM, dann auch von EGEN und RUDBERG Methoden zur nachträglichen Berichtigung fertiger Thermometer angegeben, von DESPRETZ und EGEN die Verschiebungen der Fixpunkte studirt und von letzterem Tafeln zur Berechnung der Siedetemperatur des Wassers aus den Barometerständen berechnet, sowie der Einfluss der Variationen des äusseren und inneren Druckes auf die Angaben der Quecksilberthermometer nachgewiesen worden.

F. E. NEUMANN vereinfachte die von BESSEL angegebene Methode zur genauen Calibrirung der Thermometer, berechnete theoretisch die aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase folgenden Correctionen zur Reduction der Angaben eines Quecksilberthermometers auf diejenigen eines Luftthermometers, entwickelte die Theorie der Vergleichungen von Thermometern von wesentlich verschiedener Masse, sowie der Standänderungen der Quecksilberthermometer in Folge von Variationen des äusseren und inneren Druckes. Er hat das grosse Verdienst, durch seine mathematisch-physikalischen Vorlesungen in seinen Schülern den Sinn für präcise Messungen und theoretische Untersuchungen auch auf diesem Gebiete geweckt und die Wichtigkeit derselben hervorgehoben zu haben.

Während so die praktische Thermometrie vervollkommnet wurde, befestigten andererseits die Anfänge der mechanischen Wärmelehre ihre theoretische Grundlage.

Gestützt auf die bahnbrechenden Betrachtungen von CARNOT[1]) 1824 hatte 1834 CLAPEYRON[2]) für umkehrbare Kreisprocesse eine im allgemeinen noch unbestimmt gelassene Temperaturfunction eingeführt, welche als Maass der Wirkungsgrösse der Wärme dienen sollte und für einzelne Fälle sogar den Werth derselben berechnet. H. von HELMHOLTZ[3]) zeigte 1847 in seiner Schrift über die Erhaltung der Kraft, dass für die Gase jene Function C proportional der absoluten Temperatur sei. JOULE[4]) bemerkte 1848, dass diese letztere dem Produkte der Temperaturfunction und dem mechanischen Aequivalente der Wärmeeinheit gleich und die Proportionalitätsconstante daher Eins sei. W. THOMSON machte nun den Vorschlag, die für alle Körper identische Temperaturfunction C, als Temperaturmaass zu wählen, den reciproken Werth derselben als CARNOT'sche Function zu bezeichnen und die absolute Temperatur als den Quotienten aus dem mechanischen Aequivalent der Wärmeeinheit und der CARNOT'schen Function zu definiren. Nach W. THOMSON ist die absolute Temperatur diejenige, für welche bei einem unendlich kleinen Kreisprocesse das Verhältniss der unendlich kleinen Temperaturerhöhung zur absoluten Temperatur dem Verhältniss aus der in Arbeit umgesetzten und der ganzen vom heissen auf den kalten Körper übertragenen Wärmemenge einfach gleich zu setzen ist[5]). Einen Körper einem vollständigen Kreisprocesse z. B. zwischen den Temperaturen des siedenden Wassers ($T_0 + 100$) und des schmelzenden Eises T_0 zu unterwerfen und die gesammten dabei übertragenen, sowie die in Arbeit umgesetzten Wärmemengen genau zu messen, ist nicht möglich. Es kann daher die Graduirung eines Thermometers nicht direkt ausgeführt werden, indem man dasselbe nach einander in Wärmequellen taucht, deren Temperaturen so regulirt sind, dass bei der Ueberführung derselben Wärmemenge vom Kessel in den auf T_0 gehaltenen Condensator $\frac{1}{100}$, $\frac{2}{100}$ . . . . $\frac{99}{100}$ der bei dem Temperaturunterschiede $(T_0 + 100) - T_0$ geleisteten Arbeit erzeugt wird. Eben so wenig sind hinreichend genaue experimentelle Grundlagen vorhanden, welche aus der Spannkraft und dem Volumen gesättigten Dämpfe die absoluten Temperaturen zu berechnen gestatten. Es mussten daher W. THOMSON und JOULE vorerst für einige Gase mit grösster Sorgfalt die Erwärmung bezw. Abkühlung beobachten, die in Folge der Abweichung der Gase vom idealen Zustande eintrat, wenn ohne Wärmeentzug bezw. Wärmezufuhr die Gase langsam von einer Stelle zu einer anderen überströmten, an welcher ein niedrigerer Druck herrschte; alsdann gelang es im Jahre 1854 W. THOMSON[6]) unter Benutzung der Versuche von REGNAULT über die Compressibilität der Gase aus diesem umkehrbaren Kreisprocesse die Reduction eines Luftthermometers mit constantem Volumen zu berechnen. Danach würde ein Lufthermometer mit constantem Volumen bei 50° um 0·04° zu hoch zeigen. JOCHMANN[7]) wies jedoch

---

1) Neudruck in OSTWALD's Classiker.

2) Journ. de l'école polytechnique XIV (1834), POGG. Ann. 59, pag. 446. 1843.

3) Wissensch. Abhandl. I, pag. 37—40.

4) Siehe W. THOMSON, Edinb. Phil. Trans XX, pag. 279.

5) Vergl. Temperaturdefinitionen ROSENBERGER, Geschichte der Physik III, pag. 419—423. Braunschweig 1887—1890. — Sir WILLIAM THOMSON's Heat. Edinb. 1880, pag. 43—44. — B. WEINSTEIN. Ueber die Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen No. 3 der metronomischen Beiträge der kais. Normal-Aichungs-Kommission. Berlin 1881.

6) W. THOMSON, Phil. Transactions 1853, 1854, 1863.

7) JOCHMANN, Beiträge zur Theorie der Gase, Programm des Kölnischen Real-Gymnasium. Berlin 1859. — SCHLÖMILCH, Zeitschr. für Mathematik und Physik, Bd. 5, pag. 24—39 und 96—131.

1859 auf einwurfsfreierem Wege nach, dass diese Werthe für ein Kohlensäurethermometer zutreffen würden, die Reductionen eines Luftthermometers jedoch nur etwa den zehnten Theil derjenigen eines Kohlensäurethermometers erreichen.

Durch die Gesammtheit dieser Arbeiten gelangte zu Ende der fünfziger Jahre die Thermometrie zu einem vorläufigen Ruhepunkte. Seit jener Zeit ist dieselbe in Folge weiterer, experimenteller und theoretischer Untersuchungen noch erheblich verfeinert und erweitert worden, sowohl hinsichtlich der Genauigkeit der Messungen und Reductionen, als auch in Bezug auf das Temperaturintervall, in welchem nunmehr exakte Messungen ausgeführt werden können.

Während im Observatorium zu Kew vorgenommene langsame Kühlungen dahin führten, die thermischen Nachwirkungen nicht unwesentlich einzuschränken, gelang es anderseits auf Grund wissenschaftlicher Untersuchungen, (die im physikalischen Centralobservatorium zu Petersburg eingeleitet und in den Normal-Aichungskommissionen zu Wien und Berlin zunächst für das Intervall zwischen 0 und 100 und für die damals in Deutschland gebräuchlichen Thermometer aus Thüringerglas zu einem vorläufigen Abschlusse gebracht worden sind), den Einfluss der thermischen Nachwirkungen zu beseitigen. Dadurch erst wurde das Quecksilberthermometer ein zu genauen wissenschaftlichen Messungen brauchbares Instrument.

Die von der Normal-Aichungskommission zu Berlin ausgegangenen Anregungen zur Verbesserung der Construction der Thermometer, sowie die daselbst ausgeführten orientirenden, experimentellen und theoretischen, die Quecksilber-[1]) und Gasthermometer betreffenden Arbeiten[2]), bildeten den Ausgangspunkt für die mit grösster Ausdauer und schönstem Erfolge in dem internationalen Maass- und Gewichtsbureau und in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten, Untersuchungen[3]).

In Verbindung mit der Normal-Aichungskommission zu Berlin sind ferner im glastechnischen Laboratorium zu Jena nahezu nachwirkungsfreie Gläser hergestellt worden, welche genaue Temperaturmessungen nunmehr auch in der chemischen Industrie und in der ärztlichen Praxis ermöglichen. Durch die, von der kaiserlichen Seewarte zu Hamburg begonnene, von der Normal-Aichungskommission zu Berlin übernommene und in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, sowie in der unter ihrer Oberaufsicht stehenden Thermometerprüfungsstation in Ilmenau fortgesetzte amtliche Prüfung ist die Thermometerfabrikation in Deutschland in nachhaltigster Weise gefördert und der Wissenschaft und Technik ein unschätzbarer Dienst erwiesen worden[4]).

Mehrjährige, in der Geological Survey erst in New Haven, dann in Washington

---

[1]) M. THIESEN, Vergleichungen von Quecksilberthermometern. — H. WIEBE, Ueber die Bewegungen der Fundamentalpunkte von Thermometern.

[2]) L. GRUNMACH, Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer. — B. WEINSTEIN, Ueber Reduction der Angaben von Gasthermometern auf absolute Temperaturen. Metronomische Beiträge No. 3, herausgegeben von Professor FÖRSTER. Berlin 1881.

[3]) Vergl. die Arbeiten von BENOÎT MAREK und PERNET in den 4 ersten Bänden der Travaux et Mémoires, sowie in den Procès-verbaux des Séances de 1885, und namentlich die speciellen Untersuchungen von BROCH, GUILLAUME und CHAPPUIS im V. und VI. Bande, sowie die thermometrischen Arbeiten von PERNET JÄGER und GUMLICH im 1. Bde. der wissenschaftlichen Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Berlin 1894.

[4]) Nach demselben Ziele strebt die am Harvard College in New Haven (Nordamerika) entstandene Thermometerprüfungsstation.

ausgeführte umfassende Untersuchungen[1]) haben ferner eine wesentlich genauere Messung hoher Temperaturen angebahnt; ebenso auch Arbeiten, die in neuester Zeit von beiden Abtheilungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt veröffentlicht worden sind[2]).

Die Messungen niederer Temperaturen werden zur Zeit im internationalen Maass- und Gewichtsbureau noch weiter ausgebildet, während die grundlegenden gasthermometrischen Untersuchungen daselbst als abgeschlossen angesehen werden können und zu dem erfreulichen Resultate geführt haben, dass zwischen 0 und 100° die Temperaturscala eines Wasserstoffthermometers innerhalb weniger Tausendstelsgrade mit der thermodynamischen Scala übereinstimmt, d. h. so genau, als die letztere überhaupt zur Zeit als sicher gestellt angesehen werden darf[3]).

II. Die Flüssigkeitsthermometer.

Die Temperaturmessungen mittelst der Volumsänderung der Flüssigkeiten beruhen auf der Beobachtung der scheinbaren Ausdehnung dieser Substanzen in den festen Körpern, in welchen sie sich befinden. Da die cubischen Ausdehnungen der festen Körper im Allgemeinen wesentlich geringer sind als diejenigen der Flüssigkeiten oder Gase, so werden steigenden Temperaturen auch relative Volumsvergrösserungen entsprechen, die entweder in einem cylindrischen Messrohre direkt zu beobachten, oder durch Wägung der ausgetretenen Flüssigkeitsmengen zu ermitteln sind. Zur Messung der Temperaturen und der Ausdehnung von Flüssigkeiten und Gasen wird die erste der beiden Methoden angewendet; die letztere dient meist nur noch zur Bestimmung der Ausdehnung der Hülle mittelst der als bekannt angesehenen Ausdehnung des Quecksilbers, welches in diesem Falle fast ausschliesslich als thermometrische Flüssigkeit dient.

Es sei das Volumen, welches die Flüssigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises im Gefässe und in dem damit verbundenen Messrohre einnimmt, V_0', und dasjenige des entsprechenden Hohlraumes der Hülle V_0, so ist

$$V_0' = V_0.$$

Wird nun das Gefäss und das Messrohr nebst der darin befindlichen Flüssigkeit auf die Temperatur des gesättigten Wasserdampfes unter dem Normaldrucke von 760 *mm* (unter der Breite von 45° und im Niveau des Meeres) erwärmt, so ist, wenn F und H die mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit und der sie einschliessenden Hülle zwischen den so definirten Temperaturen von 0 und 100° bedeuten, das Volumen der in das Messrohr eingedrungenen Flüssigkeitsmenge

$$V_0(1 + 100F) - V_0(1 + 100H).$$

---

[1]) CARL BARUS, On the thermoelectric Measurement of high Temperatures. Bull. of the U. S. Geological Survey No. 54. Washington 1889 und: Die Physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen. Leipzig 1892.

[2]) H. F. WIEBE, Ueber die Verwendung des Quecksilberthermometers in hohen Temperaturen. Zeitschr. f. Instrkde., Juni 1890. — A. MAHLKE, Ueber die Verwendung der flüssigen Kohlensäure zur Herstellung hochgradiger Quecksilberthermometer. Zeitschr. f. Instrkde., December 1892. — H. F. WIEBE und A. BÖTTCHER, Vergleichung des Luftthermometers mit Quecksilberthermometer aus Jenaer Glas in Temperaturen zwischen 100 und 300°. Januar und Juni 1890. — HOLBORN und W. WIEN, Ueber die Messung hoher Temperaturen. Zeitschr. f. Instrkde., August u. September 1892; WIED. Ann., Bd. 48.

[3]) Vergl. CH. Ed. GUILLAUME, Traité pratique de la Thermométrie de précision. Paris 1889, pag. 261 und B. WEINSTEIN, Metronomische Beiträge der kaiserl. Normal-Aichungskommission zu Berlin, No. 3 (4). 1881.

Wenn l_0 und l_{100} die den Temperaturen 0 und 100 entsprechenden Lesungen am Messrohre bezeichnen und v_0 das bei 0° zwischen je 2 aufeinander folgenden Theilstrichen begrenzte Volumen darstellt, so ist das Volumen der in das Messrohr eingetretenen Flüssigkeit auch gleich

$$v_0(l_{100} - l_0)(1 + 100H).$$

Bei einer anderen wahren Temperatur T ist ferner

$$V_0(1 + fT) - V_0(1 + hT) = v_0(l_T - l_0)(1 + hT)$$

wenn f und h die mittleren Ausdehnungscoëfficienten der Flüssigkeit und der Hülle zwischen den Temperaturen 0 und T, und l_0 und l_T die entsprechenden Lesungen bedeuten.

Soll nun die beobachtete scheinbare Ausdehnung als Maass für die Temperatur dienen, so ist zu setzen:

$$t : 100 = (l_T - l_0) : (l_{100} - l_0).$$

Diese Gleichung beruht aber auf folgenden Voraussetzungen:

1) dass gleichen Längen des Messrohres bei derselben Temperatur gleiche Volumina entsprechen,

2) dass keine Volumsänderungen durch Variationen des äusseren oder inneren Druckes eingetreten seien und

3) dass die den Temperaturen 0 und 100 entsprechenden Volumina einwurfsfrei beobachtet und als constant angesehen werden können. Sind diese Bedingungen sämmtlich erfüllt, so folgt aus obiger Gleichung für eine mit diesem Thermometer gemessene Temperatur t die Relation:

$$t = \frac{(l_T - l_0)}{(l_{100} - l_0)} 100 = T \frac{(f - h)(1 + 100H)}{(F - H)(1 + hT)}.$$

Aus dieser Gleichung geht unmittelbar hervor, dass die Gangdifferenz zweier Flüssigkeits- oder Gasthermometer (aus derselben Glassorte) nicht von dem absoluten Werthe ihrer mittleren scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten abhängt, sondern von den Aenderung, welche dieselben mit der Temperatur erleiden Aber selbst wenn die Ausdehnung gleichförmig wäre, so müssten doch, wie POGGENDORFF zeigte, stets an den abgelesenen Temperaturen wegen der Ausdehnung des Messrohres Correctionen angebracht werden. Sind die zur Berechnung der Ausdehnung aus den wahren Temperaturen erforderlichen numerischen Coëfficienten der Functionen bekannt, so lassen sich aus der obigen Formel die Abweichungen der Flüssigkeitsthermometer von einander und von der wahren Temperaturscala ableiten. Da jedoch kleine Verschiedenheiten in der Reinheit der Substanzen schon wesentliche Aenderungen im Gange der Ausdehnung herbeiführen können, so ist es zweckmässiger, diese Correctionen durch Vergleichung mit einem Normalgasthermometer zu bestimmen, nachdem Sorge getragen wurde, dass die obengenannten Bedingungen möglichst erfüllt sind. Denn nur wenn die Beobachtungen an den Flüssigkeitsthermometern strenge vergleichbar gemacht sind und die Unveränderlichkeit der Angaben im Laufe der Zeit erzielt ist, haben diese direkt oder indirekt auszuführenden Vergleichungen einen bleibenden Werth.

Da Quecksilber das Glas nicht benetzt, innerhalb eines grossen Temperaturintervalles flüssig bleibt, eine geringe specifische Wärme, eine verhältnissmässig gute Leitungsfähigkeit und eine sehr gleichförmige Ausdehnung besitzt und ferner die geringsten Spuren einer Verunreinigung sofort an seinem physikalischen Verhalten erkennen lässt, so eignet sich dasselbe in erster Linie als thermometrische Flüssigkeit. Für den praktischen Gebrauch kommen der Kleinheit der Dimensionen und der Transportfähigkeit wegen als Normalthermometer fast nur **Quecksilber-**

thermometer in Betracht, da an denselben beide Fixpunkte, sowie die Calibercorrectionen jeder Zeit ermittelt werden können und bei zweckmässiger Behandlung des Instruments die Angaben hinreichend constant bleiben, um die feinsten Messungen zu gestalten.

Diese Vorzüge gehen den Alkoholthermometern sämmtlich ab, und es dienen daher dieselben nur noch zur Messung niedriger Temperaturen und zur Registrirung der Minima. Viel besser scheinen den im internationalen Bureau für Maass und Gewicht gemachten Erfahrungen zufolge die von LONGUININE in Vorschlag gebrachten Toluolthermometer sich zu bewähren, die überdies den Vorzug besitzen, die Beobachtungen beider Fixpunkte zu gestatten.

1. Das Quecksilberthermometer.

Luftleere Quecksilberthermometer eignen sich vorzugsweise als Normalthermometer zur Messung von Temperaturen zwischen — 39 und 350°. Entgegen allgemein verbreiteten Ansichten liefern dieselben bei richtiger Behandlung durchaus zuverlässige und streng vergleichbare Angaben. Ja selbst bis zu 550° können dieselben benützt werden, wenn oberhalb des Quecksilbers das Messrohr mit Stickstoff oder mit wasserfreier Kohlensäure so gefüllt wird, dass bei steigenden Temperaturen eine hinreichende Vermehrung des inneren Druckes eintritt, um das Sieden des Quecksilbers zu verhindern.

a) Construction.

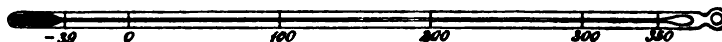
Als Normalthermometer erster Ordnung sind nur *Stabthermometer* mit nicht zu enger, kreisrunder Capillare und ohne Emailstreifen zu wählen, bei denen Gefäss und Messrohr aus identisch derselben Glassorte (am besten aus Jenaer Glas 16^{III} oder 59^{III}, oder aus dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase, dem sogen. *verre dur*) hergestellt sind. Die cylindrischen, nicht zu dünnwandigen Gefässe sind nach dem Vorgange REGNAULT's[1]) aus passenden Rohrstücken anzufertigen (also nicht aus dem Messrohre zu blasen), damit die Wandungen gleichmässig dick sind und allzustarke Erhitzungen des Glases vermieden werden. Die Construction der Thermometer muss stets derart sein, dass sie eine vollständige Calibrirung, sowie eine Bestimmung des Gradwerthes ermöglicht. Um allzu grosse Längen zu vermeiden, können je nach Umständen unterhalb oder oberhalb des zu den Messungen dienenden Theiles des Messrohres oder auch beiderseits Erweiterungen von bestimmter Capacität eingeschaltet werden[2]).

---

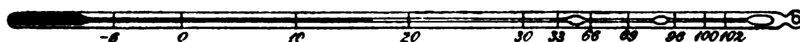
[1]) Relation des expériences pour déterminer les constantes qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, pag. 205. Vergl. auch J. J. PIERRE in Annales de chimie et de physique. Ser. III. Tome V, pag. 427.

[2]) Bei dem von — 39 bis 100° reichenden Normalthermometer *N* der kaiserlichen Normal-Aichungskommission zu Berlin ist bereits im Jahre 1877 auf Vorschlag von Prof. THIESEN in der Nähe von 100° eine etwa 33° umfassende Erweiterung eingeschaltet worden, um bei nicht allzugrosser Länge das Thermometer dennoch in sich calibrirbar und fundamental bestimmbar zu machen. Metronomische Beiträge No. 3, pag. 9. Das Calibirungsverfahren von MARCK führte hierauf den Referenten 1879 auf die im internationalen Büreau für Maass und Gewicht eingeführte Construction Fig. 490, pag. 16, und später auf die nunmehr praktisch bewährten unten unter Fig. 491, pag. 16 abgebildeten Universalthermometer. Vergl. Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome IV, pag. 13 u. 14. Verhandl. der Physikal. Gesellschaft zu Berlin. Jahrgang 1885, No. 7. Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt Bd. 1, pag. 14, Berlin 1894.

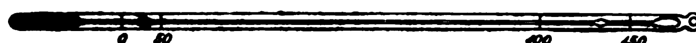
Nachstehend sind einige der wichtigsten Formen von *Stabthermometern* nahe gleicher Dimension abgebildet.



(Ph. 489.)



(Ph. 490.)

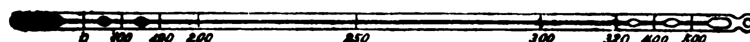


(Ph. 491.)

Fig. 489 stellt ein gewöhnliches von — 33 bis + 350° reichendes, in halbe Grade theilbares Normalthermometer dar.

Fig. 490 veranschaulicht ein für metronomische Zwecke bestimmtes Thermometer, welches von — 6 bis + 102° reicht, bei dem jedoch die Intervalle 33 bis 66 und 69 bis 96 durch Erweiterungen ersetzt worden sind. Es entsprechen die Intervale [— 6·30]. [30·66] und [66·102] einander und ermöglichen eine Calibrirung sowie eine Theilung in Zehntelgrade.

Fig. 491 bezieht sich auf ein ebenfalls vom Referenten angegegebenes Thermometer, welches zu Messungen im Intervall 0 bis 100 dient. Zwischen 0 und 50° ist eine Erweiterung eingeschaltet, ebenso zwischen 100 und 150° und die Quecksilbermenge ist so bemessen, dass bei der Temperatur Null das Quecksilber bis zum Theilstrich 50° reicht, während der Siedepunkt auf 150° fällt. Alsdann ist das Thermometer im Intervalle zwischen 0 und 50 zu benützen. Sollen höhere Temperaturen gemessen werden, so wirft man einen Faden von 50° Länge in die oben am Capillarrohre angebrachte Erweiterung, so dass bei 0° das Quecksilber bis 0 und beim Siedepunkt bis 100 reicht, worauf die Temperaturen zwischen 50 und 100° gemessen werden können.



(Ph. 492.)

Fig. 492 entspricht dem etwas abgeänderten Universalthermometer. Dasselbe besitzt danach je 2 Erweiterungen diesseits und jenseits des Messrohres, (die mit den getheilten Zwischenstücken je 100° umfassen) und eine bei 0° bis zum Theilstrich 250 reichende Quecksilberfüllung. Dieses Thermometer gestattet 1) eine vollständige Calibrirung, 2) eine 3malige Bestimmung des Fundamentalabstandes nach Abtrennung von Fäden von 50, 150 und 250° Länge, 3) die Messung aller Temperaturen von — 39 bis 300° mit demselben Stück der Capillare [1]).

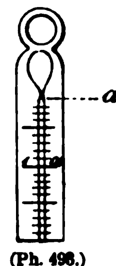
Aus den mit verschiedenen Quecksilbermengen beobachteten Fundamentalabständen ergiebt sich unmittelbar die mittlere scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Messrohre, woraus die Correctionen wegen herausragender Faden für das Instrument selbst abgeleitet werden können.

Um Spuren von Luft aus dem Gefässe oder dem Messrohre entfernen oder auch beliebige Quecksilbermengen abwerfen zu können, muss an dem oberen

[1]) Aehnliche Formen eignen sich vorzüglich zu dilatometrischen Zwecken, indem mit einem solchen Instrumente die Ausdehnung von Flüssigkeiten in grösseren Intervallen mit ein und demselben Messrohre bestimmt werden kann. Vergl. SCHEEL, Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur. WIED. Ann. Bd. 47, pag. 440 bis 465.

Ende das Capillarrohr in einer birnförmigen Erweiterung endigen und (wie in Fig. 493 bei *a* ersichtlich) vor der Einmündung etwas verengt werden. Diese Verengung hindert das Zurückfallen der Fäden, während sie der Vereinigung kein Hinderniss entgegenstellt.

Bei *Einschlussthermometern*, die zu genauen Messungen dienen sollen, ist besonders darauf zu achten, dass die Capillarröhren nicht zu platt gedrückt werden, denn ist der Querschnitt des Lumens linsenförmig, so bilden sich die Kuppen unregelmässig aus und verursachen bei sinkenden Temperaturen ein sprungweises Zurückweichen des Fadens, den sogen. todten Gang, der bis zu 0·06° ansteigen kann. Um der Milchglasscala eine feste Unterlage und doch eine gewisse Beweglichkeit zu geben, wird bei der zuerst von R. Fuess ausgeführten Construction die Scala durch eine am oberen Ende des Umschlussrohres eingesetzte Feder sanft gegen eine am unteren Ende eingeschmolzene becherförmige Unterlage gepresst. Unter allen Umständen muss das untere Ende der Scala gestützt werden; blosses Ankitten hindert nicht, dass die Scala nach Abbröckeln des Kittes bei Erwärmungen lose wird, was zu scheinbaren Fixpunktänderungen Veranlassung giebt.



(Ph. 498.)

Auch bei Einschlussthermometern lassen sich Erweiterungen im Messrohre und am Ende desselben anbringen und so die Thermometer besonderen Zwecken anpassen.

Zu Normalthermometern sollten nur Capillarröhren mit möglichst gleichmässigem Caliber verwendet, die Theilungen jedoch nicht dem Caliber angepasst werden, sondern gleichförmig fortschreiten, da die Calibercorrectur selbst von den besten Verfertigern doch nur annähernd (d. h. bei in Zehntelgrade getheilten Thermometern etwa bis auf einige Hundertstelsgrade) erzielt wird und alsdann die doch nothwendige Calibrirung ausserordentlich erschwert. Aus diesem Grunde ist das von de l'Isle auf gewöhnliche Thermometer, von Regnault aber auch auf Normalthermometer angewandte Verfahren durch einen Quecksilberfaden erst die Längen festzustellen, welche gleichen Voluminaentsprechen und diese dann, jede für sich, gleichförmig zu theilenganz zu verwerfen, weil an den Grenzen sprungweise Aenderungen der Intervalle auftreten, die besonders bei Differentialbeobachtungen recht störend wirken. — Besser ist es, die Sorgfalt auf die Auswahl der Röhren und auf die Verringerung der Theilungsfehler zu verwenden, damit von der Bestimmung der letzteren Abstand genommen werden kann.

Bei Thermometern, die nur praktischen Zwecken dienen sollen, ist es dagegen angezeigt, die Scala dem Caliber anzupassen, dabei jedoch einer graphischen Construction die stetig verlaufenden Correctionen zu entnehmen und der Theilung zu Grunde zu legen.

Um Irrungen bei den Ablesungen möglichst auszuschliessen, ist es zweckmässig, die gleichförmigen Theilungen stets wenigstens angenähert nach Bruchtheilen von Graden fortschreiten zu lassen.

Quecksilberthermometer eignen sich auch vorzüglich als Maximumthermometer. Wird ein kleiner Quecksilberfaden von bestimmter Länge durch eine kleine Luftblase abgetrennt, so wird derselbe bei steigender Temperatur durch die Spannung der Luft vorwärts geschoben, während er bei sinkender Temperatur in Folge der Reibung stehen bleibt und so das Maximum angiebt. Durch leichtes Schwingen des Thermometers lässt sich der Faden wieder in die Nähe der Quecksilbersäule bringen. Diese sehr bequemen und zuverlässigen Maximumthermometer haben die von Rutherford angegebenen verdrängt, bei welchen ursprünglich ein

Eisenstift, später ein, mittelst einer Glasfeder an die Wandungen der Capillare sich anlehnendes Glasröhrchen (mit einem Eisenstift im Innern) als Index diente, der mittelst eines Magneten nach der Beobachtung wieder bis zur Quecksilbersäule zurückgeführt wurde.

Ein anderes, vielfach gebräuchliches Quecksilber-Maximumthermometer beruht auf der oben bereits erwähnten Thatsache, dass Quecksilberfäden an Stellen, wo der Querschnitt sich plötzlich verringert, sehr leicht abreissen. Verengt man daher die Capillare nahe am unteren Gefässe sehr stark, oder schmilzt man daselbst ein Glassplitterchen ein, so reisst dort der Faden bei sinkender Temperatur und bleibt bei der Maximaltemperatur stehen. Auch hier genügt die beim Schwingen des Thermometers auftretende Centrifugalkraft, um den Widerstand zu beseitigen und das Quecksilber wieder zu vereinigen.

Diese beiden Formen von Maximumthermometern haben sowohl in der Meteorologie als Stationsthermometer, als auch in der ärztlichen Praxis als Fieberthermometer Eingang gefunden und sich vortrefflich bewährt.

b) Calibrirung.

Bei constanter Temperatur sollten gleichen Intervallen des Messrohres auch gleiche Volumina entsprechen. Da diese Bedingung in aller Strenge selbst dann nicht erfüllt ist, wenn der Verfertiger die Theilung dem Rohre anpasste, so muss das fertige Instrument calibrirt werden. Dies erfordert die Ausmessung der Länge von Quecksilberfäden, welche um gleiche Strecken verschoben werden

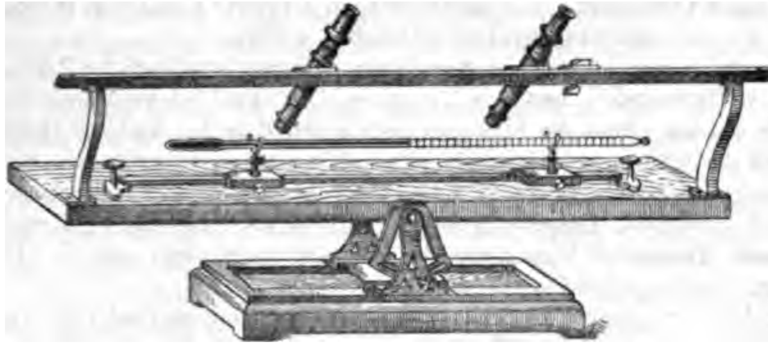
Zur Abtrennung der Fäden dient folgendes Verfahren:

Man neigt das Thermometer, lässt das Quecksilber aus dem Gefässe theilweise in das Messrohr fliessen, dreht es dann rasch erst in die vertikale, dann in die horizontale Lage und klopft mit dem Zeigefinger der rechten Hand in beiden Stellungen leise gegen das obere Ende des Thermometers. Enthält das Quecksilber im Messrohre nur eine Spur von Luft, so trennt sich ein Faden ab, andernfalls wiederholt man die Operationen, bis es gelingt, die in dem Gefässe stets vorhandenen, äusserst kleinen Luftmengen an irgend eine Stelle des Messrohres zu schaffen. Hat der einmal abgetrennte Faden nicht die gewünschte Länge, so kann dieselbe nach vorsichtiger Vereinigung des Quecksilbers durch Erwärmen oder Abkühlen beliebig vergrössert oder verkleinert werden, weil die Trennung meist an der Stelle erfolgt, wo die Vereinignng stattgefunden hat. Mit einiger Geduld und Uebung erlangt man bald die erforderliche Geschicklichkeit, um Fäden von bestimmter Länge selbst in Thermometern abzutrennen, die am oberen Ende keine Erweiterung besitzen. Ist eine solche vorhanden, so kann durch Abwerfen von Quecksilber in das obere Gefäss, der Faden beliebig verkürzt oder durch Zertheilen und partielles Herausholen des in der Erweiterung befindlichen Quecksilbers verlängert werden. Das Abtrennen der Fäden durch Erhitzen einer Stelle des Messrohres mittelst einer kleinen Flamme ist daher nie nothwendig und schon desshalb zu vermeiden, weil dadurch leicht dauernde Aenderungen des Calibers an den betreffenden Stellen herbeigeführt werden können.

Zur Ablesung der Fadenenden kann bei Einschlussthermometern eine mässig vergrössernde Lupe angewandt werden, nur ist behufs Vermeidung der Parallaxe darauf zu achten, dass die in unmittelbarer Nähe der Kuppe befindlichen Theilstriche nicht gebrochen, sondern gerade erscheinen. Bei Stabthermometern ist es zweckmässiger, sich eines schwach vergrössernden Mikroskopes zu bedienen, welches an einem Schlitten befestigt, parallel zu sich selbst in der Richtung der

Längsaxe des Thermometers verschiebbar gemacht ist. Dieses selbst wird mittelst *y*-förmiger Supporte parallel der Gleitschiene in deutliche Sehweite gebracht.

Werden die Fadenlängen an denselben Stellen in den beiden Lagen »Theilung vorn« und »Theilung hinten« beobachtet, so ist der Mittelwerth von etwaigen parallactischen Fehlern befreit. Variirt das Lumen beträchtlich, so bewirkt der Unterschied der Capillardrucke eine langsame Verschiebung des



(Ph. 494.)

Fadens, dasselbe ist der Fall, wenn das Messrohr merkliche Mengen von Luft enthält. Durch Neigen des um eine horizontale Axe drehbaren Brettes, auf welchem die Gleitschiene und die Supporte befestigt sind, können die Fäden in jeder Steilung zum Stehen gebracht werden. Die Beobachtung langer Fäden wird sehr erleichtert, wenn ausser dem mit einer Feinstellung versehenen Mikroskop noch ein zweites, verschiebbares angewandt wird. Allen diesen Bedingungen entspriaht der oben in Fig. 494 abgebildete im Wesentlichen vom Referenten angegebene Calibrirapparat.

Bei den Beobachtungen empfahl F. E. Neumann die Fäden erst von unten bis oben und dann von oben bis unten zu verschieben, beim Hingang das untere Ende der Fäden nahe an den unteren Hauptpunkt, beim Rückgang das obere Ende nahe an den oberen Hauptpunkt zu bringen. Das Mittel der Einstellungen ist alsdann vom Einflusse allfälliger Temperaturänderungen befreit und symmetrisch zur Mitte des Intervalles.

In der folgenden Tabelle sind in Columne 1 und 2 die Mittelwerthe von Beobachtungen an einem zu chemischen Zwecken bestimmten, in ganze Grade getheilten Thermometer für einen Faden von 50° zusammengestellt.

Tafel I.

Lesung unten 1	Lesung oben 2	Fadenlänge 3	Correction der Intervalle 4	Correction v. 0° ab 5	Correction. d. Hauptpunkte 6	Reducirte Correctionen 7	Transform. Correctionen 8	Gradwerth's Correct. 9	Summa der Correct. 10
−0·15°	50·13°	50·28°	− 2·52°	−2·52°		− 2·52°	− 0·96°	− 0·34°	− 1·30°
50·80°	99·23°	48·43°	− 0·67°	−3·19°	− 3·18°	− 3·18°	0°	− 0·67°	− 0·67°
101·44°	148·81°	47·37°	+ 0·39°	−2·80°		− 2·82°	+ 2·01°	− 1·00°	+ 1·01°
151·72°	198·68°	46·96°	+ 0·80°	−2·00°	− 2·04°	− 2·04°	+ 4·46°	− 1·34°	+ 3·12°
201·81°	248·44°	46·63°	+ 1·13°	−0·87°		− 0·89°	+ 7·29°	− 1·67°	+ 5·62
251·74°	298·64°	46·90°	+ 0·86°	−0·01°	0°	0°	+ 9·85°	− 2·01°	+ 7·84°
	Mittel	47·76°							

Die Columnen 3 und 4 enthalten die Fadenlängen und deren Mittelwerth, sowie die negativ genommenen Ueberschüsse der ersteren über den letzteren, welche

unmittelbar die den einzelnen Intervallen entsprechenden Calibercorrectionen darstellen. Durch successive Addition derselben ergeben sich die in Columne 5 enthaltenen Correctionen der gesammten von 0 ab gerechneten Intervalle, also die gesuchten, an den einzelnen Lesungen anzubringenden Caliber-Correctionen.

Bessel hat 1826 (Pogg. Ann. 6, pag. 287) bereits bemerkt, dass diese Methode eine Anhäufung der zufälligen Beobachtungsfehler bedinge, die vermieden werde durch Combination von Beobachtungen mehrerer Fäden von verschiedener Länge, die um dieselben Strecken verschoben werden.

Die durch ihre mehrfachen Annäherungen etwas umständliche Rechnung ist von A. v. Oettingen[1]) und von Thorpe und Rücker[2]) nicht unwesentlich vereinfacht worden. Sind die Fäden so abgetrennt, dass ihre Längen Multipla der Strecken darstellen, um welche sie verschoben werden, so führt, wie F. E. Neumann zeigte, eine übersichtliche Rechnung zu einer vollständigen Auswerthung der Beobachtungen. Dasselbe Resultat wird in noch einfacherer Weise erzielt, wenn nach Thiesen's[3]) Vorschlage die Beobachtungen nicht auf die Hälfte beschränkt, sondern möglichst vollständig angestellt werden.

Nach dieser letzteren Methode ausgeführte Beobachtungen mit Fäden von 100° und 200° Länge, die um 100° verschoben wurden, ergaben folgende Resultate:

Faden von 100°			Faden von 200°		
unten	oben	Differenz	unten	oben	Differenz
—2·40°	102·28°	104·68°	—1·38°	201·46°	202·84°
100·04°	200·20°	100·16°	101·36°	298·93°	197·57°
200·53°	299·78°	99·25°			

In der oberen Hälfte (a) von Tafel II sind die Ueberschüsse der beobachteten Fadenlängen über die nominellen Intervalle 100° bezw. 200° übersichtlich zusammengestellt.

Tafel II.

(a) I. Annäherung					(b) II. Annäherung		
oben	100°	200°	300°		100°	200°	300°
unten 0°	+ 4·68°	+ 2·84°			+ 1·24° (+2) — 6	+ 0·70° (—1) — 6	
100°	↖	+ 0·16°	— 2·43°			+ 1·37° (—1) + 7	+ 0·82° (+1) + 6
200°			— 0·75°				+ 1·30° (—2) — 0
(c) ∨	[0·100]	[100·200]	[200·300]	(d)	[0·100]	[100·200]	[200·300]
[0·100]	± 0°	+ 4·52°	+ 5·27°		± 0°	— 0·13°	— 0·12°
[100·200]	— 4·52°	± 0°	+ 0·91°		+ 0·13°	± 0°	— 0·07°
[200·300]	— 5·27°	— 0·91°	± 0°		+ 0·12°	— 0·07°	± 0°
Σ	— 9·79°	+ 3·61°	+ 6·18°	Σ'	+ 0·25°	— 0·20°	— 0·05°
δ	— 3·26°	+ 1·20°	+ 2·06°	δ'	+ 0·08°	— 0·06°	— 0·02°
Δ	— 3·26°	— 2·06°	± 0°	Δ'	+ 0·08°	+ 0·02°	± 0°

[1]) A. v. Oettingen, Ueber die Correction der Thermometer. Dorpat 1865 (enthält verschiedene Calibrirungsmethoden). Thorpe und Rücker, Zusammenstellung der Resultate von Calibrirungen nach verschiedenen Methoden. Rep. of the Committee on the Methods employed in the Calibration of Mercurial Thermometers. Ann. Rep. of British Association. Southampton 1882.

[2]) H. Wild, Bericht über die Arbeiten zur Reform der schweizerischen Urmaasse. Zürich 1868 und E. Dorn, Schriften der physikal.-ökonom. Gesellschaft zu Königsberg. Jahrg. XIII. 1872.

[3]) Thiesen, Carl Rep. für Ex. Physik XV. 1879, pag. 285—299, 677—681. München 1879.

Jeder dieser Werthe entspricht der rechten Seite einer Gleichung von der Form:

$$\lambda - (x_o - x_u) = (l_o - l_u) - [o - u],$$

wo l_o und l_u die obere und untere Lesung in der Nähe der Theilstriche o und u, x_o und x_u die entsprechenden Calibercorrectionen und λ den Ueberschuss der wahren Fadenlänge über das nominelle Intervall $[o - u]$ bedeuten.

Alle mit demselben Faden gemachten Beobachtungen enthalten dasselbe λ; die x_o und x_u beziehen sich eigentlich auf die genauen Stellen, an denen die Lesungen gerade stattfanden, sie können aber in erster Annäherung überall als für die Theilstriche o und u geltend angesehen werden. Es sind somit mehr Gleichungen als Unbekannte vorhanden. Neumann und Thiesen wendeten die Methode der kleinsten Quadrate nicht auf die direkten Beobachtungsergebnisse an, sondern erst auf die Differenzen je zweier aufeinander folgender Fadenlängen und eliminirten dadurch vorerst die mit λ bezeichneten wahren Ueberschüsse derselben über die nominellen Intervalle[1]).

Aus den beobachteten Fadendifferenzen lassen sich, wenn alle im Principe möglichen Beobachtungen vorhanden sind, direkt die relativen Correctionen aller Intervalle untereinander und somit auch die gegenüber dem mittleren, als Einheit zu wählenden, ableiten, im anderen Falle kann dies je nach der Anordnung der Beobachtungen strenge oder durch successive Annäherung mittelbar geschehen.

Da aus der Verkürzung des Fadens hervorgeht, dass das Rohr sich oben erweitert, so folgt aus der Tafel II(a) beispielsweise, dass das dem Intervall [100 · 300] entsprechende Volumen um 5·27° grösser ist, als dasjenige des Intervalles [0·200], oder, dass (nach Weglassung des gemeinsamen Mittelstückes [100 · 200]).

$$v_{[200 \cdot 300]} = v_{[0 \cdot 100]} + 5{\cdot}27^\circ.$$

Werden daher in Tafel IIa in der Richtung des Pfeiles je die unteren Werthe von den oberen abgezogen, so ergeben sich, da andererseits

$$v_{[0 \cdot 100]} = v_{[200 \cdot 300]} - 5{\cdot}27^\circ$$

und da ferner jedes Intervall sich selber gleich ist, die in der Tafel II(c) zusammengestellten Vergleichungen aller Intervalle.

Messungen mit einem zu grossen Maassstabe erfordern nun eine positive Correction. Es entsprechen somit die vertical untereinander stehenden Zahlen den relativen Correctionen des am Kopfe angegebenen Intervalles in Bezug auf alle Intervalle. Die Mittelwerthe δ sind daher die Correctionen der einzelnen Röhrenstücke gegenüber dem Mittelwerthe aller und die successiven Summen Δ entsprechen den vom unteren Endpunkt der Scala an gerechneten Correctionen der oberen Punkte.

Werden an den Lesungen diese Calibercorrectionen angebracht, so erhält man die Werthe, die ein vollkommen cylindrisches Rohr von mittlerem Querschnitte geliefert hätte. Die Abweichungen der corrigirten Fadenlängen von dem Mittelwerthe derselben geben ein Maass für die Güte der Beobachtungen und gestatten die Genauigkeit dieser, sowie der Correctionen zu berechnen.

---

[1]) Je grösser die Zahl der Hauptpunkte, desto geringer ist der Einfluss dieser bewussten Abweichung von dem strengen Verfahren. Bei wenig überschüssigen Beobachtungen treffen andererseits die der Methode der kleinsten Quadrate zu Grunde liegenden Voraussetzungen nicht zu.

Da die uncorrigirten Fadenlängen um 5° von einander abweichen, fallen die Enden derselben nicht so strenge mit den Hauptpunkten zusammen, dass die gefundenen Correctionen ohne weiteres benutzt werden können. Eine unter Berücksichtigung der in Tafel I Columne 5 enthaltenen Correctionen der Zwischenpunkte gezogene Curve diente zur graphischen Interpolation der an den einzelnen Lesungen anzubringenden Verbesserungen. Ein Vergleich der in der Tafel II unter (a) und (b) einander gegenüber gestellten Werthe zeigt, dass zwar die corrigirten Fadenlängen im Maximum nur um 0·07° von den Mittelwerthen abweichen, jedoch aus dem angeführten Grunde noch einen systematischen Gang aufweisen. Die Rechnung mit den corrigirten Fadenlängen, in II. Annäherung nochmals durchgeführt, liefert die den Correctionen Δ noch hinzuzufügenden Verbesserungen Δ'; die definitiven Correctionen der Hauptpunkte sind daher:

$$x_{100} = -3{\cdot}18^\circ \qquad x_{200} = -2{\cdot}04$$

Die mit Hilfe dieser Zahlen in II. Annäherung verbesserten Fadenlängen stimmen nunmehr, wie die in Klammern gesetzten in Hundertstelgraden ausgedrückten Abweichungen vom Mittelwerthe beweisen, wesentlich besser überein.

Es ist nun zweckmässig, die Calibercorrectionen der häufig zu beobachtenden Fixpunkte gleich Null zu setzen. Sind in dem der Calibrirung zu Grunde gelegten Systeme die Correctionen dieser Punkte klein, so genügt eine lineare Interpolation. Sind die Correctionen dagegen gross, so muss der Aenderung der Einheit Rechnung getragen werden und es führt die Ueberlegung, dass das Verhältniss zweier Fadenlängen, weil unabhängig von der gewählten Einheit, in jedem Systeme dasselbe bleiben muss, sofort zu der strengen Reductionsformel.

Die Correctionen zweier Punkte a und b seien in dem ursprünglichen System x_a und x_b, dieselben sollen in dem neuen System gleich y_a und y_b werden. Bezeichnet m einen beliebigen, zwischen a und b oder auch ausserhalb gelegenen Punkt, für den im alten System die Correction x_m bestimmt ist, so gilt die Relation

$$\frac{(m + x_m) - (a + x_a)}{(b + x_b) - (a + x_a)} = \frac{(m + y_m) - (a + y_a)}{(b + y_b) - (a + y_a)},$$

woraus für die gesuchte Correction des Punktes m im neuen System folgt:

$$y_m = y_a + (x_m - x_a)\,\frac{(b + y_b) - (a + y_a)}{(b + x_b) - (a + x_a)} + (m - a)\,\frac{(y_b - y_a) - (x_b - x_a)}{(b + x_b) - (a + x_a)},$$

Auf unseren Fall angewandt, liefert diese Formel die in Columne 8, Tafel I, angegebenen endgültigen Werthe der Calibercorrectionen.

Bei Combination aller Fäden wächst die Genauigkeit der zu berechnenden Calibercorrectionen nahe proportional der Wurzel aus der Anzahl der Beobachtungen, die letztere aber ist proportional dem Quadrate der Zahl der Hauptpunkte. Calibrirungen in sehr engen Grenzen würden daher zu viele Beobachtungen erfordern. Anderseits ist jedoch (der selbst in sonst guten Röhren auftretenden Unstetigkeiten im Caliber wegen) erforderlich, die Hauptpunkte recht nahe zu legen, weil sonst bei der graphisch oder rechnerisch durchzuführenden Interpolation zu grosse Abweichungen von den wahren Werthen der Correctionen auftreten würden. Man wird daher mit Vortheil, je nach der anzustrebenden Genauigkeit entweder wie oben, mittelst eines kurzen Fadens die relativen Correctionen der Zwischenpunkte ermitteln, oder nach MAREK[1]) die

[1]) MAREK, CARL Rep. für Exp. Physik XV. 1879, pag. 300—319. München 1879. — Travaux et Mémoires du Bureau international des poids et mesures. Tome II, pag. 35—40; IV, pag. 18—52; V, pag. 1—82. — CLEVELAND, ABBE, Rep. of Sign. Office for 1887. — GUILLAUME, Traité pratique de la thermométrie de précision. Paris 1889.

Calibrirung zunächst für wenige Hauptpunkte erster Ordnung und dann erst in den dadurcb gegebenen Partialsystemen durchführen und die für die Zwischenpunkte gefundenen Correctionen mit Hilfe der oben gegebenen Formel auf diejenigen der Hauptpunkte beziehen. Dieses Verfahren ist namentlich anzuwenden, wenn behufs Verkürzung des Messrohres in diesem Erweiterungen von bestimmter Capacität eingeschaltet sind. Ist nur eine Erweiterung vorhanden, deren Volumen kleiner ist als die Hälfte desjenigen des gesammten Messrohres, so kann die Calibrirung, wie THIESEN dies für das Normalthermometer *N* der Normal-Aichungs-Commission zu Berlin gethan, nach der von ihm angegebenen Methode durchgeführt werden.

Wie bereits bemerkt, stimmen erfahrungsgemäss[1]) bei einer grösseren Zahl von Beobachtungen die nach der NEUMANN-THIESEN'schen Methode ermittelten und die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Correctionen innerhalb der Grenzen der wahrscheinlichen Fehler effektiv überein. Da diese auch ohne Anwendung von Mikrometern beliebig klein gehalten werden können, so lässt sich auch für die NEUMANN-THIESEN'sche Berechnungsweise der wahrscheinliche Fehler einer Beobachtung aus den übrig bleibenden Fehlern v nach der bekannten Formel berechnen:

$$E_w = 0{\cdot}67 \sqrt{\frac{\Sigma(vv)}{b-u}} = 0{\cdot}67 \sqrt{\frac{2\Sigma(vv)}{(n-2)(n-1)}},$$

wenn b die Zahl der beobachteten Fadenlängen, u diejenige aller Unbekannten (die Summe der Zahl der Fadenlängen und der ermittelten Correctionen), n die Zahl der Intervalle bedeutet. Durch Multiplication von E_w mit dem der Zahl n entsprechenden Factor f[2]) erhält man den wahrscheinlichen Fehler E_c einer Correction:

$n =$	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$f =$	0·67	0·61	0·57	0·53	0·50	0·47	0·44	0·42	0·41	0·39	0·38	0·36

15	16	17	18	19	20
0·35	0·34	0·33	0·32	0·32	0·31

Für die oben mitgetheilte Calibrirung ergiebt sich demnach aus den übrig bleibenden Fehlern der I. und II. Annäherung v und (v) Tafel II(b)

I. Annäherung	II. Annäherung
$E_w = \pm\, 0{\cdot}18°$; $E_c = \pm\, 0{\cdot}12°$	$E_w = \pm\, 0{\cdot}015°$; $E_c = \pm\, 0{\cdot}010°$,

woraus die Berechtiung der II. Annäherung erhellt.

c) Einfluss des Druckes.

Die Angaben der Thermometer hängen ausser von der Temperatur, (allerdings in geringem Maasse), auch von den Drucken ab, die im Innern und aussen auf den Wandungen des Gefässes lasten[3]). Der äussere Druck kann leicht gemessen werden, der innere variirt mit der Neigung des Thermometers gegen

[1]) Travaux et Mém. IV. pag. 44. 1886. Wissenschaftliche Abhandlungen der physikalisch-technischen Reichsanstalt, Bd. 1, pag. 39—67. Berlin 1894.

[2]) THIESEN, CARL Rep. für Exp. Physik XV. 1879, pag. 285—299, 677—681. München 1879. — PERNET, Travaux et Mémoires VI, P. pag. 32.

[3]) Egen. POGG. Ann. XI. 1827. A. v. OETTINGEN Inaug. dissert. Dorpat 1865. MAREK CARL Rep. XVI. 1891. MILLS zeigte, dass bis zu 134 Atmosphären die Volumsverkleinerungen des Gefässes den Drucksteigerungen genau proportional seien. Edinburgh. Phil. Trans. XXIX. II. pag. 588. — F. E. NEUMANN, Vorlesungen über Elasticität, herausgegeben von O. E. MEYER. Leipzig 1885.

den Horizont und in uncontrollirbarer Weise mit der Kuppenhöhe des Fadens[1]. An genauen Messungen müssen daher Correctionen angebracht werden, um dieselben auf den äussern Druck von 760 *mm* Quecksilber und den inneren mittleren, durch die Oberflächenspannung des Quecksilbers ausgeübten Druck zu beziehen. Es sei P der äussere Druck, β_e die Standänderung in Graden, welche das Thermometer bei einer Variation desselben pro Millimeter erfährt, β_i die entsprechende Grösse für den innern Druck, α die Neigung des Thermometers gegen den Horizont, l_t die Länge der Quecksilbersäule von der Mitte des Gefässes abgerechnet und δ_o bezw. δ_t die Dichte derselben bei den Temperaturen o und t, so ist die an der Lesung t anzubringende Correction:

$$\gamma = \beta_i l_t \frac{\delta_t}{\delta_o} \sin\alpha - \beta_e (P - 760).$$

Der Werth von β_e liegt je nach der Dicke der Wandungen zwischen den Grenzen 0·0001° bis 0·0004°; β_i ist im allgemeinen um 0·000015 grösser als β_e, theils wegen der Compressibilität des Quecksilbers und des Glases, theils wegen der im Gefässe fast stets vorhandenen Spuren von Luft oder Dampf.

Bei feinen Thermometern machen sich somit bereits die Luftdruckschwankungen bemerklich; viel grösser sind namentlich bei höheren Temperaturen die Variationen der Angaben, welche in Folge der starken Unterschiede des inneren Druckes in verticaler und horizontaler Lage auftreten. Dieselben können bei Siedepunktsbestimmungen 0·1 bis 0·3° erreichen.

Durch Beobachtungen der Standänderungen, die bei der Neigung der Thermometers um bestimmte Winkel oder bei gemessenen Variationen des äusseren Druckes eintreten, sind die Coëfficienten β_i und β_e leicht zu ermitteln[2]. Jedenfalls muss wenigstens, wie REGNAULT dies bereits gethan, die Siedepunktsbestimmung in beiden Lagen vorgenommen und für jede Stellung der entsprechende Gradwerth abgeleitet werden. Kennt man die Druckcoëfficienten, so bieten die auf die horizontale Lage reducirten Siedepunksbeobachtungen den besten Prüfstein für die Zuverlässigkeit der Angaben der Thermometer.

d) Bestimmung des Gradwerthes.

Behufs Auswerthung der durch die Theilung begrenzten und auf ein gleichmässiges Caliber reducirten Intervalle müssen zunächst die Fixpunkte bestimmt werden, d. h. der Stand des Quecksilbers im Messrohre, wenn das Thermometer sich im schmelzenden Eise, bezw. im Dampfe des unter dem Normaldrucke siedenden Wassers befindet. —

Nach den Beschlüssen des internationalen Meteorologencongresses zu Rom und des internationalen Comites für Maass und Gewicht entspricht der Normaldruck[3]) einer Quecksilbersäule von 760 *mm* Höhe und normaler Dichte im Niveau

[1]) Bei sehr engen Röhren und dünnen Wandungen der Gefässe können die hierdurch bedingten Unsicherheiten bei fallender Temperatur bis zu 0·06° betragen, während sie bei steigender fast unmerklich sind. Vergl. Z. S. für Instrk. 1886, pag. 377.

[2]) Die von MAREK und CHAPPUIS angegebenen Apparate sind in GUILLAUME's Thermométrie, sowie in Travaux et Mémoires II und V beschrieben. — Neuere Apparate und Untersuchungen finden sich in dem I. Bande der wissenschaftlichen Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt. Berlin 1894, pag. 67—81.

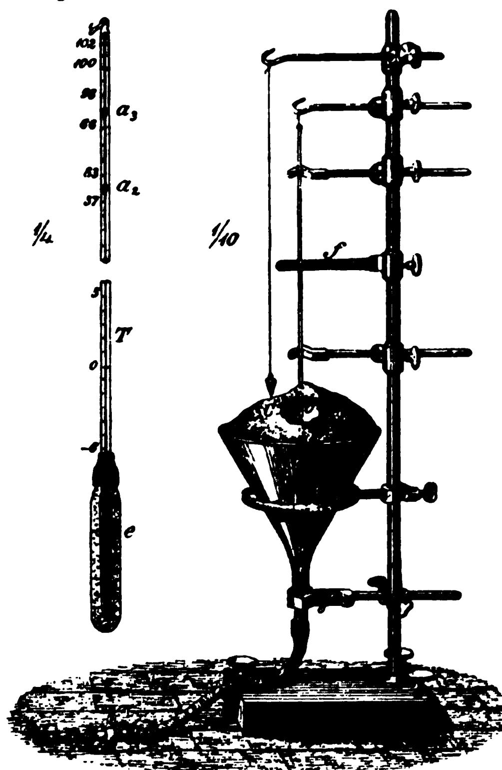
[3]) LAPLACE machte schon darauf aufmerksam, dass die Druckmessungen wegen der Aenderung, welche die Schwere mit der Breite und Höhe erfahre, corrigirt werden müssten um vergleichbar zu sein und schlug für die Messung des Luftdruckes den jetzt angenommenen Normaldruck vor.

des Meeres und unter 45° Breite. Wird die Seehöhe eines Ortes mit H, die Breite mit φ bezeichnet, so ist nach internationaler Uebereinkunft zu setzen[1])

$$\frac{g_{\varphi H}}{g_{45}} = (1 - 0{\cdot}00259 \cdot cos\, 2\varphi)(1 - 0{\cdot}000000196\, H).$$

Die hieraus sich ergebenden Reductionen sind nicht zu vernachlässigen. So besteht beispielsweise zwischen dem in Petersburg und dem in Madrid beobachteten Barometerstande von 760 *mm* ein thatsächlicher Unterschied von 1·5 *mm*, welchem eine Differenz in den Siedetemperaturen von einem halben Zehntelgrade entspricht.

Auf die Bestimmung der Fixpunkte muss einige Sorgfalt verwendet werden, weil leicht constante Fehler entstehen. Bei diesen Messungen ist es zweckmässig, ein Mikrometer anzuwenden, wenn eine grosse Genauigkeit erzielt werden soll.



(Ph. 495.)

Eispunktsbestimmung.

Da schon kleine Spuren von Salz den Schmelzpunkt des Eises erheblich zu erniedrigen vermögen, so sollte eigentlich nur Eis aus destillirtem Wasser benützt werden. Es stimmen jedoch die mit reinem, fein geschabten und mit destillirtem Wasser getränkten Eis oder Schnee erhaltenen Eispunkte auf wenige Tausendstel mit denjenigen überein, die in Eis aus luftfreiem destillirtem Wasser beobachtet werden[2]). Trocknes Eis und trockner Schnee geben, weil meist unterkühlt, unter Umständen bis um 0·2° zu niedrige Werthe, ebenso das käufliche künstliche Eis, welches oft grosse Mengen von Salz enthält. Sowohl Unterkühlungen, als auch Erwärmungen werden vermieden, wenn das Schmelzwasser nicht frei abläuft; jedoch darf nur so viel Wasser vorhanden sein, als gerade zur Verdrängung der Luft nothwendig ist.

Der in Fig. 495 abgebildete einfache Eispunktsapparat hat sich gut bewährt, er gestattet das Thermometer vertical zu stellen und um seine Axe zu drehen, da die Feder f das Messrohr nur sanft an die y förmigen Träger anpresst.

Zu Beobachtungen in ganz reinem Eise dient ferner ein kleines mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäss, in welchem man einen Glasstab von der Dicke des Thermometers erst einfrieren, dann losthauen lässt und ihn durch

---

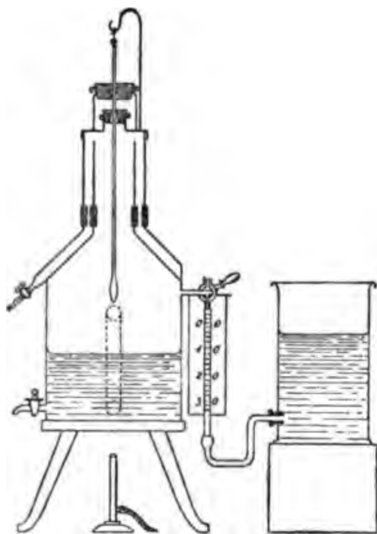
[1]) Travaux et Mémoires. Bd. I., pag. 1.

[2]) PERNET, Zeitschr. für Meteorologie XIV, pag. 130, 206 u. 263. 1880; Travaux et Mémoires. Tome I. 1881; Séances de la Société fr. de Physique, pag. 136. Paris 1881. — JÄGER und GUMLICH, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 83. Berlin 1894.

das Thermometer ersetzt. Dieses wird mit dem durch einen Kautschukring leicht verschlossenen Gefässe in den Eispunktsapparat eingesenkt.

Siedepunktsbestimmung.

CAVENDISH hat zuerst bemerkt (Phil. Trans. 1777), dass übereinstimmende Siedepunkte nur im gesättigten Dampfe von siedendem Wasser zu erhalten seien, und dass Abweichungen bis zu $2\frac{1}{2}$° F. auftreten, wenn die Thermometer in das Wasser eintauchen. Er empfahl eine einfache Siederöhre, welche durch schlechte Wärmeleiter gegen äussere Temperatureinflüsse geschützt war. Erst RUDBERG (POGG. Ann. 40) benützte die doppelwandige Siederöhre, die von REGNAULT nur unwesentlich modificirt und mit einem *u*-förmigen Manometer versehen wurde. (POGG. Ann. 55). Dieses letztere communicirt zwar mit dem inneren Dampfraum, ist jedoch zu unempfindlich. Infolge dessen zeigt es auch den Unterdruck nicht an, der in neueren Apparaten mit zu sehr verengten Querschnitten durch den strömenden Dampf erzeugt werden kann und verfehlt daher gänzlich seinen Zweck.


(Ph. 496.)

Der in obenstehender Fig. 496 in $\frac{1}{15}$ natürlicher Grösse abgebildete einfache Apparat gestattet in einwurfsfreier Weise den Druck zu messen und innerhalb etwa 10 *cm* Wasser zu variiren. In die Wandung des Dampfkessels mündet der Stutzen eines Dreiweghahnes, welcher das Manometer mit der äusseren Luft oder mit dem Dampfkessel in Verbindung setzt. Die Differenz der Ablesungen entspricht dem Ueberdrucke, welcher durch theilweises Schliessen oder völliges Oeffnen der Abdampfhähne variirt werden kann. Behufs Vermeidung der Parallaxe ist das Thermometer um seine Axe drehbar gemacht, indem sein oberes Ende durch einen Pfropfen hindurch gezogen ist, der in einem mit dem Deckel fest verbundenen Bügel sitzt. Der das Dampfrohr verschliessende Pfropfen ist conisch ausgehöhlt und schliesst nicht dampfdicht an das Thermometer an. Ist dasselbe von Fett befreit, so kann der Siedepunkt durch den Dampf hindurch abgelesen werden, indem das Condensationswasser glatt abläuft. So wird bei Anwendung von Sieferöhren von passender Länge in einfachster Weise jegliche Correction wegen des herausragenden Fadens vermieden.

Zu den auf 0° reducirten Barometerständen, bei welchen ausser den durch die Capillarkräfte bedingten keineswegs unerheblichen Correctionen[1]), noch diejenigen wegen abfällig im Vacuum enthaltener Luft und der Aenderung der Schwere zu berücksichtigen sind, ist noch der auf Quecksilber bezogene, am Wassermanometer beobachtete Druck hinzu zu addiren.

Die nachfolgende Tafel enthält die Siedetemperaturen für Normaldrucke von 700—800 *mm*, die von H. F. WIEBE[2]) auf Grund neuer von ihm in der Physikalisch-technischen Reichsanstalt angestellten Versuche berechnet worden ist.

1) Zeitschr. für Instrk. VI, pag. 377. Ueber die durch Capillarkräfte bedingten Correctionen. 1886.

2) H. F. WIEBE, Tafeln über die Spannkraft des Wasserdampfes zwischen 76 und 101·5°. Braunschweig 1894.

Siedetemperaturen.

Barometer-stände	Millimeter									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
mm										
700	97·714°	754	793	832	872	911	950	989	*028	*067
10	98·106°	145	184	223	262	301	340	378	417	455
20	98·494°	532	571	609	648	686	724	763	801	839
30	98·877°	915	953	991	*029	*067	*105	*142	*180	*218
40	99·256°	293	331	368	406	443	481	518	555	593
50	99·630°	667	704	741	778	815	852	889	926	963
60	100·000°	037	074	110	147	184	220	257	293	330
70	100·366°	402	439	475	511	548	584	620	656	692
80	100·728°	764	800	836	872	908	943	979	*015	*051
90	101·086°	122	157	193	228	264	299	335	370	405
800	101·441°									

In den Handbüchern findet man meist die von O. J. Broch aus den Beobachtungen von Regnault abgeleitete Tafel für die Spannkraft des Wasserdampfes. Diese Tafel ist jedoch keineswegs so genau als man allgemein anzunehmen pflegt, da zwischen den direkt beobachteten und den berechneten Drucken in der Nähe von 100 die folgenden Abweichungen bestehen[1]).

bei	90·76°	99·80°	99·84°	99·90°	99·93°	100·14°	100·18°
	mm	*mm*	*mm*	*mm*	*mm*	*mm*	*mm*
$B - R$	+ 0·73	+ 0·21	— 3·79	— 0·54	+ 0·06	— 0·16	+ 1.04

	100·19°	100·72°	100·75°
	mm	*mm*	*mm*
$B - R$	+ 0·17	— 3·55	— 3·33

Diese Differenzen sind zu gross, als dass ihr Einfluss in der ausgeglichenen Function nicht merklich wäre. In der That haben auch in neuester Zeit Director H. Wild[2]) und H. F. Wiebe[3]) nicht unbeträchtliche systematische Abweichungen nachgewiesen. Nach den Beobachtungen des letzteren beträgt für einen Barometerstand B im Intervall zwischen 700 und 800 *mm* die Verbesserung der Regnault-Broch'schen Tafel $1·1(B - 760)$ Zehntausendstelgrade und stimmen nach der Erfahrung des Referenten die alsdann erhaltenen Siedepunktcorrectionen bei verschiedenen Drucken besser überein. Es ist daher namentlich für hyphothermometrische Zwecke die oben mitgetheilte Tafel von H. F. Wiebe derjenigen von Regnault-Broch vorzuziehen bis neue grundlegende Versuche vorliegen.

Berechnung des Gradwerthes.

Bezeichnen l_e und l_T die für Caliberfehler und Druckeinflüsse corrigirten Lesungen bei 0 und T, so ist die dem Temperaturintervall von 100° entsprechende Fundamentaldistanz, bezw. der Gradwerth eines Scalentheiles.

$$f = \frac{(l_T - l_e)}{T}\,100; \qquad 1^{\circ} = \frac{T}{(l_T - l_e)}$$

und wenn das Thermometer direkt in Centesimalgrade getheilt ist, so folgt, da die Eispunktscorrection $\Delta_e = 0 - l_e$, und die Siedepunktscorrection $\Delta_T = T - l_T$ für die Correction der Fundamentaldistanz

$$\Delta f = (\Delta_T - \Delta_e)\,100/T$$

---

[1]) Travaux et Mémoires du Bureau international des poids mesures. Tome I, pag. A. 32.

[2]) Mélanges physiques et chimiques VIII, pag. 263. St. Petersbourg 1893.

[3]) Zeitschr. für Instrk. VIII. Jahrgang, pag. 329. 1893.

und für die an der Differenz der Lesungen l_t und l_e anzubringenden Gradwerthcorrection

$$c = \Delta f\,(l_t - l_e)/100 = (l_t - l_e)\,(\Delta_T - \Delta_e/T.$$

An dem bereits erwähnten chemischen Thermometer waren die beobachteten Eispunkte und Siedepunkte die folgenden:

Eispunkt (vorher)		Barometer Siedetemp.		Siedepunkt		Eispunkt (nachher)	
Lesung	Correct.			Lesung	Correct.	Lesung	Correct.
0·00°	0	719·55 *mm*	98·48°	98·40°	+ 0·08°	—0·67°	+0·67°
		719·63 *mm*	98·48°	98·39°	+ 0·09°	—0·82°	+0·82°
		719·50 *mm*	98·48°	98·43°	+ 0·05°	—0·70°	+0·70°

Es hat sich somit in Folge der Siedepunktsbestimmung der Eispunkt erst bis zu einem Minimum (— 0·82°) erniedrigt und dann etwas gehoben, während der Siedepunkt erst constant blieb und dann ebenfalls etwas in die Höhe ging.

Je nachdem nun der Berechnung des Fundamentalabstandes der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung, oder der nach derselben beobachtete Eispunkt zu Grunde gelegt wird[1]), ändert sich bei diesem Thermometer der Gradwerth um 8 pro Mille, so dass schon dadurch allein bei 350° die Temperaturen nahe um 2½ Grade verschieden ausfallen können.

Es ergiebt sich hieraus die Nothwendigkeit einer principiellen Entscheidung, ob die nach langer Ruhe eingetretenen gehobenen Eispunkte, oder aber die unmittelbar nach den Siedepunktsbestimmungen eintretenden niedrigeren, die sogen. deprimirten Eispunkte berücksichtigt werden sollen.

e) Thermische Nachwirkung.

Bewegungen der sogenannten Fixpunkte.

Bei älteren Thermometern aus Thüringer Glas treten während einer Siedepunktsbestimmung schon in den ersten Minuten beträchtliche Erniedrigungen des Siedepunktes und des Eispunktes ein. In innigem Zusammenhange mit diesen raschen, zeitweiligen Depressionen der Fixpunkte stehen die langsameren Hebungen, welche diese im Laufe der Zeit, oder nach lange andauernden Erwärmungen erleiden. Die gemeinsame Ursache beider ist die sogen. thermische Nachwirkung.

Wird Glas von einer bestimmten Temperatur auf eine höhere gebracht und dann rasch wieder auf die frühere abgekühlt, so erreicht das Volumen nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit wieder seine ursprüngliche Grösse[2]). Bei der Anfertigung des Thermometers wurde bisher auf die Kühlung keine besondere Sorgfalt verwendet und es blieb daher eine Ausweitung des Gefässes zurück, deren allmähliches Verschwinden ein stetiges Steigen der Fixpunkte zur Folge hatte. Durch andauerndes Erhitzen[3]) und durch langsames Abkühlen der Thermo-

[1]) Den in Tafel I, Columne 9, pag. 19 eingetragenen Gradwerthscorrectionen, die zu den Calibercorrectionen addirt werden müssen, um die in Columne 10 angegebenen totalen Correctionen zu erhalten, liegt der Mittelwerth der nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunkte zu Grunde. Da die wahre Siedetemperatur 98·48°, die beobachtete 98·41° beträgt, so ist $\Delta_T = +\,0{\cdot}07$; $\Delta_e = +\,0{\cdot}73$ somit $\Delta f = -\,0{\cdot}67°$.

[2]) Dies ist von DESPRETZ bereits 1837 ausgesprochen worden, blieb aber unbeachtet. Ann. Chim. et Phys. (1) Tome 61, pag. 320.

[3]) Dieses Verhalten der thermischen Nachwirkung stimmt vollständig mit der bereits 1863 von F. KOHLRAUSCH beobachteten Thatsache überein, wonach elastische Nachwirkungen bei höheren Temperaturen rascher verschwinden als bei niederen. POGG. Ann. 128, pag. 1. Der innige Zusammenhang dieser Erscheinungen ist neuerdings von WEIDMANN (WIED. Ann. 29, pag. 214) nachgewiesen worden.

meter konnten die Hebungen zwar wesentlich beschleunigt, und die nach Erwärmungen und raschen Abkühlungen auftretenden vorübergehenden Erniedrigungen der Fundamentalpunkte etwas beschränkt, jedoch nicht vollständig beseitigt werden [1]).

Mit Ausnahme des von REGNAULT benutzten Krystallglases von Choisy le Roi zeigten die meisten französischen und auch die englischen Gläser ähnliche (wenn auch etwas geringere) thermische Nachwirkungen wie die Thüringer.

So lange die stetige Hebung der Fixpunkte und die zeitweiligen Erniedrigungen derselben nicht auseinander gehalten wurden, auch der Einfluss der Zeit keine Berücksichtigung fand, konnten gesetzmässige Beziehungen zwischen den Erwärmungstemperaturen und den Fixpunktsbewegungen auch nicht aufgefunden werden und es galt daher das Quecksilberthermometer lange Zeit zu Unrecht für ein unzuverlässiges Instrument.

WILD [2]) hat zuerst beobachtet, dass nach wiederholten Siedepunktsbestimmungen der Eispunkt nur bis zu einer gewissen Grenze sinke, dann aber constant bleibe und dass alsdann auch der Siedepunkt seinen niedrigsten Stand erreicht habe. Auf diese Erfahrung gestützt, hat PERNET [3]) eingehend die Eispunktserniedrigungen untersucht, welche zwischen 0 und 100° gelegene Temperaturen herbeiführen, und, im Gegensatze zu den früher verbreiteten Ansichten gefunden, dass diese Eispunktsbewegungen ganz bestimmten Gesetzen unterworfen seien.

Die Depressionen der Eispunkte sind in hohem Grade von der Zeitdauer der Erwärmung abhängig. Sowohl die Senkungen als auch die Hebungen der Eispunkte erfolgen anfangs rasch, dann immer langsamer und streben einer bestimmten Grenze zu. Bei höheren Temperaturen verlaufen die Nachwirkungen rascher als bei niedrigen, die Senkungen schneller als die Hebungen. Bei den untersuchten Thermometern aus Thüringer Glas waren ferner die nach Erwärmungen im Temperaturintervall 0—100 eingetretenen Maximaldepressionen des Eispunktes sehr nahe proportional dem Quadrate der Temperaturen. Nach seitherigen Beobachtungen von MAREK, BENOÎT, PERNET, und GUILLAUME [4]) ist dies auch annähernd der Fall für Thermometer aus gewöhnlichem und aus bleihaltigem französischem Glase. Dass jedoch nicht alle Thermometer sich so verhalten und die Depressionen zweckmässig allgemeiner durch eine zweigliedrige Function darzustellen sind, zeigte zuerst THIESEN in den Metronomischen Beiträgen No. 3, Berlin 1881, pag. 17.

In der That lassen auch die Mittelwerte der von CRAFTS [5]) an Thermometern aus deutschem und französischem Glase beobachteten Depressionen nach Erwärmungen auf hohe Temperaturen deutlich erkennen, dass die Eispunktserniedrigungen langsamer als proportional dem Quadrate der Temperatur wachsen.

Temperatur	40°	60°	80°	100°	160°	218°	260°	306°	355°
Depression	0·02°	0·06°	0·19°	0·31°	0·71°	0·98°	1·19°	1·48°	2·06°.

[1]) Es erhellt daraus die Zweckmässigkeit des von KOPP (POGG. Ann. 1872, pag. 8) angewandten Verfahrens durch Erwärmung der Thermometer auf höhere Temperaturen die Eispunktsvariationen bei niedrigeren Temperaturen zu verringern.

[2]) Repertorium für Meteorologie Tom. III, pag. 109. St. Petersburg 1874.

[3]) Beiträge zur Thermometrie I. Ueber die Nullpunktsdepressionen der Normal-Thermometer, CARL's Rep., Bd. XI. Travaux et Mémoires. Tome I, Abth. II, Paris 1881. In der ersten dieser beiden Publikationen findet sich eine ausführliche Kritik der früheren Arbeiten über diesen Gegenstand.

[4]) Travaux et Mémoires. Tome I. II. III. IV. V. Guillaume Traité de Thermométrie. Paris 1889.

[5]) Bull. de la Soc. de Chim. Paris 1883.

Es ist demnach die nach einer längeren Erwärmung auf t^0 eintretende Depression D_t des Eispunktes nach langer Ruhe im Allgemeinen gegeben durch eine Function von der Form[1]):

$$D_t = at + bt^2,$$

wo a und b zwei von der Natur der Glassorte abhängige Constanten bedeuten.

Bei Thermometern aus schwer schmelzbarem Glase sind nach den Beobachtungen von WIEBE, GUILLAUME, BÖTTCHER und MAREK die Depressionen sehr viel kleiner und innerhalb 0 – 100 den Temperaturen nahezu proportional.

Bei Thermometern mit starken Nachwirkungen fand ferner PERNET, dass die Depressionen nicht lediglich von der Lage des jeweiligen Eispunktes, sondern auch von dem Wege abhängen, auf welchem dieser seinen Stand erreichte, so dass die Superposition der Nachwirkungen die Eispunktsbewegungen complicirt.

Bei lange anhaltenden Erwärmungen auf höhere Temperaturen überwiegen sehr bald die beträchtlichen Hebungen der Eispunkte die geringeren Depressionen.

Nach den älteren Untersuchungen von PERSON[2]) und WELSH[3]) und den neueren sehr sorgfältigen und ausgedehnten Arbeiten von CRAFTS[4]) und WIEBE[5]) ergiebt sich, dass durch langes Erhitzen auf hohe Temperaturen die Eispunkte älterer Thermometer aus Thüringer Glas um viele Grade gehoben werden können. CRAFTS beobachtete ferner, dass alsdann der Abstand der Fixpunkte sich etwas vergrössere, also der Ausdehnungscoëfficient des Glases sich verkleinere, andererseits fand H. WIEBE, dass die Hebung der Eispunkte, mit einer Gasausscheidung im Innern des Thermometers verbunden sei[6]). Wie sehr solche Hebungen der Eispunkte die Messungen bei höheren Temperaturen beeinflussen können, geht aus Beobachtungen von CRAFTS hervor, der Thermometer aus französischem Krystallglas (mit 18% Bleioxyd), einer Versuchsreihe unterwarf, wie sie bei chemischen Operationen vorzukommen pflegen. Die Fixpunkte erlitten während dieser Zeit die folgenden Aenderungen:

Thermometer	No. 45	46	47	50	52	53	54
Hebung des Eispunktes	2·11°	1·24°	1·36°	2·76°	2·38°	3·39°	2·40°
Vergrösserung des Intervalles [0·100]	0·14°	0·06°	0·05°	0·13°	0·10°	0·19°	0·07°.

CRAFTS erhitzte ferner die Thermometer 1, 2, 3, 4 aus französischem Krystalglas, sowie die Thermometer 5, 6, 7 aus gewöhnlichem deutschen Glase 11 Tage auf 355°, andererseits die Thermometer 11, 13 und 15 aus französischem Krystallglase während 3 Jahren auf 166°, 206° bezw. 266° und beobachtete die folgenden Verschiebungen der Fixpunkte:

---

1) Nach MILLS Edinburgh Trans. XXIX. Part. II, pag. 568 lassen sich anderseits die Eispunktshebungen durch eine einfache Exponentialfunction darstellen; dies trifft jedoch nur bei dem für die Thermometrie unwichtigen Falle zu, wo das Thermometer längere Zeit auf derselben Temperatur verweilt, da ja die Geschwindigkeit der Hebung bei hohen Temperaturen grösser ist als bei niederen.

2) Comptes rendus XIX (1844), pag. 13, 14.

3) Report of the 23. Meeting of the Britisch Associtation for the Advancement of Science held at Hull im September 1853. London 1854, II. part., pag. 34.

4) Comptes rendus XCI, pag. 291, 370, 413, 574; XCIV, pag. 1298; XCV, pag. 836 und 910. Bull. Soc. Chim. Paris 1883.

5) Metronomische Beiträge No. 3. Berlin 1881. Zeitschr. für Instrk. VIII. 1888, pag. 373.

6) Zeitschr. für Instrk. VIII. 1888, pag. 381. Metronomische Beiträge No. 3. Berlin 1881.

Thermometer No.	1	2	3	4	5	6	7	11	12	13
Erwärmungstemperatur	355°	355°	355°	355°	355°	355°	355°	166°	206°	266°
Hebung des Eispunktes	23·0°	24·0°	26·0°	16·6°	11·0°	15·8°	11·7°	9·9°	12·0°	13·7°
Vergrösserung des Intervalles [0·100]	0·9°	0·45°	0·85°	0·50°	0·70°	0·80°	0·50°	0·94°	0·77°	1·30°

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass lange Erwärmungen auf mittlere Temperaturen ähnlich wirken wie kurze Erwärmungen auf höhere Temperaturen.

Da der mittleren Hebung des Eispunktes der auf 355° erhitzten Thermometer No. 1—7 eine Vergrösserung des Fundamentalabstandes um 0·67° entsprach, so schloss CRAFTS daraus[1]), dass in Folge der andauernden Erwärmung der Ausdehnungscoëfficient des Glases sich um zwei Procent verkleinert habe, (bei Gewichtsthermometern war der Einfluss der Erwärmung etwas geringer). CH. GUILLAUME[2]) bemerkte jedoch, dass von den beobachteten Vergrösserungen der Fundamentalabstände der Betrag der Verkleinerung des Messrohres in Abzug zu bringen sei, und dass alsdann die Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases etwa halb so gross ausfalle.

In neuester Zeit hat L. BAUDIN[3]) durch Calibrirungen und Längenmessungen den direkten experimentellen Beweis für Volumsänderungen von Capillarröhren erbracht. Er fand, dass durch anhaltende Erwärmungen auf 445° das nur zum Theil in das Bad eingetauchte Messrohr eines Thermometers eine relative Verkürzung des Volumens und eine entsprechende Verkleinerung des unteren Theiles gegenüber dem oberen erlitt, dass diese Aenderungen den Hebungen des Eispunktes proportional waren sind und die Verkleinerung des Ausdehnungscoëfficienten des Glases schliesslich dennoch 2% betrug.

Nach den Erfahrungen von CRAFTS genügt bei Thermometern mit starken thermischen Nachwirkungen sogar eine längere Erwärmung auf 100°, um eine Hebung des Eispunktes um 0·15° und eine Vergrösserung des Fundamentalabstandes um 0·05° herbeizuführen. Andererseits blieb bei den Beobachtungen von H. WIEBE trotz lange andauerndem Sieden der Fundamentalabstand der deprimirten Fixpunkte selbst bei Thermometern aus Thüringerglase constant.

Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Glases.

Eine wesentliche Förderung erwuchs der Thermometrie aus der durch REGNAULT's Arbeiten eingeleiteten Erkenntniss, dass der Gang der Ausdehnung des Glases, und wohl auch die thermischen Nachwirkungen von der chemischen Zusammensetzung abhängen[4]). Von R. WEBER[5]) und, auf Anregung der kaiserlichen

---

[1]) Sur les variations du coëfficient de dilatation du verre. Compt. rend. XCI, pag. 413, 1880.

[2]) Traité de Thermométrie, pag. 167.

[3]) Comptes rendus. Tome CXIV, pag. 971. Paris 1893. Dass das Volumen von Capillarröhren relative Aenderungen erleide, hatte PERNET bereits durch Calibrirungen nachgewiesen und LEMAN hatte gefunden, dass eine Verkürzung der Röhren eintrete. Travaux et Mémoires. Tome IV, pag. 45. Wissenschaftl. Abh. der Ph. T. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 41 u. 100.

[4]) In neuester Zeit hat WEIDMANN (WIED. Ann. 29, pag. 214) nachgewiesen, dass auch die elastische Nachwirkung durch die chemische Zusammensetzung des Glases wesentlich bedingt ist und dass bei allen Glassorten von geringen thermischen Nachwirkungen die elastischen ebenfalls gering sind, rasch auftreten und rasch wieder verschwinden, während bei Gläsern mit grossen thermischen Nachwirkungen die elastischen sehr langsam verlaufen.

[5]) Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch., Dezember 1883.

Normal-Aichungskommission, von Dr. SCHOTT in Jena und H. F. WIEBE[1]) in Berlin ausgeführte systematische Untersuchungen führten zu dem Resultate, dass das Verhältniss der in dem Glase meist gleichzeitig vorhandenen Quantitäten von Natron- und Kalisilicaten wesentlich die Grösse der Nachwirkungen bedinge. Reine Kali- und reine Natrongläser sind nahezu nachwirkungsfrei; die grössten Nachwirkungen treten auf, wenn das Glas gleiche Antheile von Natron und Kalisilicaten enthält. Dass auch der Kalkgehalt einen nicht unwesentlichen, die Nachwirkung verringernden Einfluss ausübt, geht aus der nachfolgenden Tabelle deutlich hervor.

Bezeichnung des Glases	Thermometer No.	Kieselsäure	Natron	Kali	Bleioxyd	Zinkoxyd	Kalk	Thonerde	Magnesia	Manganoxyd	Borsäure	Depression für 100°
XIV^{III}	120	69·0	14·0	—	—	7	7·0	1·0	—	—	2	0·06°
XVI^{III} (Jenaer Normalglas) .	121	67·5	14·0	—	—	7	7·0	2·5	—	—	2	0·06°
XVII^{III}	127	69·0	15·0	10·5	—	—	—	5·0	—	—	—	1·05°
XVIII^{III}	132	52·0	—	9·0	—	30	—	—	—	—	9	0·04°
XX^{III}	134	67·2	7·5	7·5	—	—	16·0	1·5	—	—	—	0·20°
Englisches Krystallglas . . .	90	49·5	1·5	12·3	33·9	—	1·2	0·4	0·7	0·1	—	0·27°
Aelteres deutsch. Thermometergl.	F_1	64·7	1·5	18·9	—	—	13·4	0·8	0·3	—	—	0·15°
Thüringer Glas	F_3	68·6	16·9	3·6	—	—	7·4	2·9	0·4	0·3	—	0·38°
Thüringer Glas (anderer Sorte)	F_4	66·7	12·7	10·6	—	—	8·7	0·5	0·2	0·1	—	0·66°
Französisches Hartglas . . .	Tonnelot	71·5	11·0	0·4	—	—	14·5	1·5				0·10°

Die grosse praktische Bedeutung dieser Arbeiten erhellt am besten aus der Thatsache, dass bei älteren Thermometern aus gewöhnlichem Thüringer Glase die nach den Siedepunktsbestimmungen beobachteten Eispunktsdepressionen meist 0·4 bis 1·0° betrugen. Bei Thermometern aus den in Jena hergestellten Glassorten XVI^{III} und XVIII^{III} und dem im Handel vorkommenden französischen Natronglase (*verre dur*), erreichen dieselben dagegen im Maximum nur 0·1°. Ueberdies verlaufen die Nachwirkungen sehr rasch, so dass keine merklichen Superpositionen eintreten und die Vorausberechnung der Eispunktsvariation wesentlich erleichtert wird[2]).

Noch schärfer treten die Unterschiede in dem Verhalten der Gläser bei Erwärmungen auf hohe Temperaturen hervor. Während nach Beobachtungen von CRAFTS[3]) bei Thermometern aus deutschem und gewöhnlichem französischen Glase nach Erwärmungen auf 355° die Eispunkte schon nach 48 Stunden um 6 bis 14° gestiegen waren, traten nach Beobachtungen von WIEBE[4]) nach 10stündigem Erwärmen auf 300° bei Thermometern aus Jenaer Glas XIV^{III}, XVI^{III} und XVIII^{III} Hebungen von nur 0·6° bis 1° ein. In derselben Zeit stiegen die Eispunkte der Thermometer aus den absichtlich stark nachwirkend gemachten Gläsern XVII^{III} und XX^{III}, sowie aus dem bleihaltigen englischen Glase um 2·4°, so dass die Gläser in Betreff des Anstieges bei hohen Temperaturen dieselbe Reihenfolge inne halten wie bei den Depressionen nach Erwärmungen auf 100°.

---

1) Sitzungsber. der Berl. Akad. der Wissensch., pag. 843. 1884, pag. 1021. 1885.

2) So hat GUILLAUME aus Beobachtungen an Thermomertern aus französischem Hartglase Tafeln für die Lage des Eispunktes für die zu messenden Temperaturen berechnet und unter Benutzung derselben die Zahl der Eispunktsbestimmungen wesentlich beschränkt.

3) Bull. Soc. Chim. Paris 1883.

4) Zeitschr. für Instrk. VIII, pag. 377. 1883.

Zeitdauer der Erhitzung auf 355°	CRAFFTS Thermometer aus französischem Glase			deutschem Glase	
	1	2	3	5	6
48 Stunden	9·8°	11·9°	13·9°	11·05°	5·95°
50 „	2·2°	2·4°	2·9°	1·95°	1·85°
115 „	2·2°	2·5°	2·7°	2·45°	1·55°
50 „	1·5°	1·3°	0·0°	1·55°	1·05°
Σ = 263 „	15·7°	18·1°	19·5°	17·00°	10·70°

Zeitdauer der Erhitzung auf 300°	WIEBE: Thermometer aus Jenaer und englischem Glase No. 120 XIV^{III}	No. 121 XVI^{III}	No. 132 XVIII^{III}	No. 127 XVII^{III}	No. 134 XX^{III}	No. 90 engl. Glas
3 Stunden	0·31°	0·34°	0·17°	0·97°	0·23°	0·66°
3½ „	0·33°	0·44°	0·35°	1·50°	1·31°	1·29°
3 „	0·15°	0·17°	0·14°	0·53°		0·40°
(6) „	(0·31°)	(0·33°)	(0·31°)			(0·90°)
Σ = 9½ „	0·79°	0·95°	0·66°	3·00°		2·35°

Von grossem Interesse sind ferner die Wirkungen äusserst langsamer Abkühlungen, die Dr. SCHOTT[1]) in Jena an Thermometern aus einem neuen, erst bei 430° etwas erweichenden Glase 59^{III} (11% Natron, 5% Aluminiumoxyd, 12% Borsäure, 72% Kieselsäure) erzielte. Nach Beobachtungen von H. WIEBE[2]) senkte sich der Eispunkt nach einer Erwärmung auf 100° bei einem gekühlten und bei einem nicht gekühlten Thermometer aus diesem Gase nur um 0·02°. Eine 12stündige Erwärmung auf 100° mit langsamer Abkühlung bis auf 32° hob den Eispunkt des gekühlten Thermometers nur um 0·01 bis 0·02°, während derjenige des nicht gekühlten um 0·06° stieg. Eine 30stündige Erhitzung auf 300° hat bei dem gekühlten Thermometer den Eispunkt nur um 0·1 bis 0·2° gehoben, bei dem nichtgekühlten dagegen um 3·9°. Die Plasticität des Glases oberhalb der Erweichungstemperatur ist eine ausserordentlich geringe, so dass Quecksilberthermometer zur Messung von Temperaturen bis zu 550° benützt werden können, falls das Quecksilber unter einem Drucke von etwa 20 Atmosphären sich befindet, der durch ein neutrales, in den Capillarröhren eingeschlossenes Gas[3]) ausgeübt wird.

Berücksichtigung der Nachwirkung.

Nachdem die Gesetzmässigkeit der thermischen Nachwirkungen erkannt war, musste entschieden werden, wie denselben sowohl bei der Bestimmung der Fundamentalabstände, als auch bei der Auswerthung der Temperaturen Rechnung zu tragen sei.

Es schien zweckmässig, diejenigen Fixpunkte zu wählen, welche im Laufe der Zeit keine, oder jedenfalls nur geringe Veränderungen zeigten, sowie der Berechnungsweise den Vorzug zu geben, welche die Angaben selbst ungleich behandelter Thermometer zur Uebereinstimmung zu bringen vermochte. Nun ergaben bereits die älteren Beobachtungen eine relative Unveränderlichkeit der deprimirten Fixpunkte, welche überdies den Vortheil einer scharfen Bestimmbarkeit darboten; denn wenn bei feinen Temperaturbestimmungen nach dem Vorschlage von PERNET, Thermometer mit starken thermischen Nachwirkungen

1) Zeitschr. für Instrk. XI. 1891, pag. 330.
2) Zeitschr. für Instrk. XI. 1891, pag. 334. — Vergl. auch X. 1890, pag. 207.
3) Zeitschr. für Instrk. XII. 1892, pag. 402.

einige Zeit vorher annähernd den zu messenden Temperaturen ausgesetzt und unmittelbar vor und nach den eigentlichen Messungen die Eispunkte ermittelt wurden, variirten diese nur noch so wenig, dass jeder Zweifel über ihre Lage in jedem gegebenen Momente ausgeschlossen war.

Zur Entscheidung der Frage, ob diese deprimirten Eispunkte den Gradwerthsbestimmungen und den Temperaturmessungen zu Grunde zu legen seien, wurde eine Anzahl Thermometer verglichen, bei denen absichtlich möglichst verschiedene Eispunktsbewegungen herbeigeführt wurden.

Es ergab sich, dass nur unter Verwendung der deprimirten Eispunkte eine befriedigende, Hundertstelgrade erreichende Uebereinstimmung in den Angaben verschieden behandelter, alter uud neuer Thermometer erzielt werden konnte, während Differenzen bis zu mehreren Zehnteln auftraten, je nachdem die Eispunktsbewegungen vollständig oder theilweise vernachlässigt wurden[1]). Damit war der Beweis erbracht, dass die Ausweitungen der Thermometergefässe nicht etwa wie EGEN vermuthete, erst nachträglich bei den Abkühlungen, sondern während den Erwärmungen erzeugt werden.

Dass diese Auffassung und die darauf gestützte Berechnungsweise der Temperaturen richtig seien, ergaben die in den Metronomischen Beiträgen No. 3 veröffentlichten Untersuchungen der kaiserlichen Normal-Aichungs-Commission zu Berlin, sowie die seitherigen thermometrischen Arbeiten des Bureau international des poids et mesures, und der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.

Bezeichnet l_t die der Temperatur t entsprechende, für Druck- und Caliberfehler corrigirte Lesung, e_t den ebenfalls corrigirten, deprimirten Eispunkt im Moment der Ablesung l_t, ferner l_T die entsprechende Lesung bei der Siedetemperatur T und e_T den zugehörigen Eispunkt, so ist demnach zu setzen:

$$t = (l_t - e_t)\frac{T}{l_T - e_T}.$$

Ist das Thermometer direkt in Centesimalgrade getheilt, so folgt nach (pag. 27) hieraus die zur Aufstellung von Correctionstafeln für die Gradwerthscorrectionen bequeme Formel:

$$t = (l_t - e_t)\left(1 + \frac{\Delta f}{100}\right).$$

Werden die deprimirten Eispunkte unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet, oder auf Grund einer vorhergegangenen empirischen Bestimmung der Depressionsconstanten berechnet, so wird der Einfluss der Nachwirkungen vollständig beseitigt. Hierdurch erst werden die Angaben der Thermometer in sich selbst und mit anderen vergleichbar und bleiben es auch im Laufe der Zeit.

So zeigten z. B. Vergleichungen sorgfältig untersuchter Normalthermometer aus französischem Glase mit nicht unbeträchtlichen Nachwirkungen, dass Thermometer aus nicht identischem Glase schon im Intervall zwischen 0 und 100° zwar Gangdifferenzen bis zu 0·06° aufweisen, diese aber während mehrerer Jahre innerhalb der nur wenige Tausendstelsgrade betragenden Fehler der Vergleichung constant bleiben, falls die Thermometer keinen Erwärmungen über 100° ausgesetzt und die Fundamentalabstände in angemessenen Zeiträumen controlirt werden.

In Frankreich war es nach dem Vorgange von REGNAULT und BERTHELOT üblich, die nach der Siedepunktsbestimmung beobachteten Eispunkte zur Be-

[1]) Habilitationsschrift. Breslau 1876. Im Auszuge veröffentlicht in Travaux et Mémoires Tome I. Paris 1881.

rechnung des Gradwerthes zu verwenden, in Deutschland, Oesterreich und England dagegen wurde meist umgekehrt der Eispunkt vor der Siedepunktsbestimmung mit dieser combinirt. Obschon nun bei den Temperaturbestimmungen die Eispunkte nicht unmittelbar vor und nach den Messungen beobachtet und die Variationen derselben nur ungenügend berücksichtigt wurden, so dass die gemessenen Temperaturen nicht scharf bestimmt sind, so möge doch hier bemerkt werden, dass aus der verschiedenen Berechnungsweise, selbst für Thermometer aus demselben Glase eine nicht unerhebliche Gangdifferenz entsteht. Nur wenn die Depressionen proportional den Temperaturen gesetzt werden können, ist der Unterschied unmerklich.

Wären, wie z. B. bei älteren Thüringer-Thermometern, die Eispunktsdepressionen nach Siedepunktsbestimmungen 0·4°, so können unter Umständen bei Nichtberücksichtigung der Eispunktsvariationen die Temperaturen bei 50° nahe um 0·1° höher ausfallen, als bei Benützung der deprimirten Fixpunkte. Hierauf muss bei nachträglicher Reduction älterer Beobachtungen Rücksicht genommen werden.

Scalen-Correction.

Bis dahin ist vorausgesetzt worden, dass Gefäss und Capillare aus demselben Material bestehen, also denselben Ausdehnungscoëfficienten besitzen und dass die Theilung direkt auf dem Rohre aufgetragen sei. Diese Voraussetzung trifft bei Thermometern mit Metall, Milchglas, Holz und Papierscalen nicht zu und bedingt nicht unerhebliche Correctionen, die jedoch bei Anwendung der beiden letzteren Materialien wegen der geringen Genauigkeit der Messungen an solchen Thermometern nicht in Betracht kommen. Einschlussthermometer mit Papierscalen erfordern ausserdem wegen der Hygroscopicität der letzteren nicht unbeträchtliche Correctionen, indem bei höheren Temperaturen die Papierscala Wasser an die Luft abgiebt und sich wesentlich verkürzt. Dadurch entstehen beispielsweise nach Siedepunktsbestimmungen scheinbare Eispunktsbewegungen, die mehrere Zehntel Grade betragen können[1]).

Bei Thermometern mit Metall- oder Milchglasscalen ergeben sich die durch die Verschiedenheit der Ausdehnungen bedingten Correctionen mit hinreichender Annäherung aus der Formel[2]):

$$c = -(s - x)(l - v) \cdot t \cdot \sigma,$$

wenn s den 100° entsprechenden Theilstrich, x den der Temperatur t entsprechenden, l den linearen Ausdehnungscoëfficienten der Scala, v denjenigen des Glases, σ den Gradwerth eines Intervalles bedeutet.

An feinen Normal-Thermometern können die Unterschiede in der Ausdehnung der Milchglasscalen und der Capillare direkt gemessen werden, wenn die Enden der letzteren auf der der Scala zugekehrten Seite mit zarten Aetzstrichen versehen sind und deren relative Lage zur Scala bei 0 und 100° sorgfältig ermittelt wird.

---

[1]) Bei der Anfertigung solcher Thermometer ist es zweckmässig, das Papier und die Einschlussröhre vor dem vollständigen Zublasen durch starkes Erwärmen gut zu trocknen.

[2]) Wird die Differenz der Ausdehnungen von Messing und Jenaer Glas $= 10{\cdot}5.10^{-6}$ gesetzt, so sind die Correctionen bei

10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
−0·009°	−0·017°	−0·022°	−0·025°	−0·026°	−0·025°	−0·022°	−0·017°	−0·009°

Vergl. auch THIESEN, Metronomische Beiträge, No. 3. Berlin 1881.

Faden-Correction.

Bei genauen Messungen sind ferner der Theorie entsprechend die Anordnungen, wenn irgend möglich, so zu treffen, dass nicht nur das Gefäss, sondern auch das Capillarrohr der zu messenden Temperatur ausgesetzt ist. Geht dies nicht an, so ist es zweckmässig, den herausragenden Faden mit einer Flüssigkeit von bekannter Temperatur zu umgeben. Bedeutet α den mittleren, scheinbaren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers im Glase, t die zu messende, t' die abgelesene, t'' die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens und n die Zahl der herausragenden Grade, so ist:

$$t = t' + \Delta t' = t' + (t - t'')\, n \cdot \alpha.$$

In erster Annäherung ist $t = t'$ zu setzen und hierauf mit dem gefundenen Werth von t eine zweite, bezw. dritte Annäherung zu rechnen.

Der Werth von α steigt etwas mit der Temperatur und ändert sich mit der Glassorte. Im Temperaturintervall [0 · 100] variirt derselbe zwischen den Grenzen von 0·00015 — 0·00016. Erlaubt die Construction des Thermometers einen langen Faden abzutrennen und den Fundamentalabstand auf's Neue zu bestimmen, so ergiebt sich aus der Aenderung (δ) desselben der mittlere Werth von α zwischen 0 und 100° für das betreffende Thermometer aus der Relation:

$$\alpha = \frac{\delta}{n \cdot T},$$

wenn n die Länge des abgetrennten Fadens bei 0° in Graden und T die Siedetemperatur bedeutet.

Nach Messungen von Dr. JAEGER und Dr. GUMLICH[1]) ist der mittlere scheinbare Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Jenaer Glase XVI^{III} zwischen 0 und 100 = 0·00015715.

Befindet sich der herausragende Faden im aufsteigenden Luftstrome, so hält es schwer, seine mittlere Temperatur zu bestimmen. E. RIMBACH hat die von verschiedenen Forschern vorgeschlagenen Methoden zur Berechnung der Correctionen für herausragende Faden einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen und für die in der chemischen Praxis vorkommenden Fälle bequeme Tafeln aufgestellt[2]). Andererseits hat GUILLAUME das, bereits 1777 von der zur Bestimmung der Fixpunkte der Thermometer von der Royal Society eingesetzten Commission angewandte, seither aber nur in vereinzelten Fällen verwerthete Verfahren der Benützung eines Correctionrohres wieder angeregt und praktisch ausgebildet[3]).

Ausdehnung des Glases und des Quecksilbers.

Sind die vorstehenden Correctionen sämmtlich an den Beobachtungen angebracht und wäre der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers, sowie derjenige der betreffenden Glassorte als Function der Temperaturscala eines Gasthermometers genau bekannt, so könnte die Abweichung der Angaben des Quecksilberthermometers von der wahren Temperatur aus der pag. 14 gegebenen Relation berechnet werden.

Nun sind zwar in neuerer Zeit die von REGNAULT angestellten Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers von BOSCHA, DORN, WÜLLNER, LEVY und

[1]) Zeitschr. für Instrk. X 1890, pag. 154—170. Wissenschaftl. Abh. der Ph.-T. Reichsanstalt, Bd. I, pag. 102.

[2]) Vergl. LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physikalisch Chemische Tabellen. Berlin 1894, pag. 45.

[3]) Zeitschr. für Instrk. XII 1892, pag. 69, XII 1893, pag. 155. — Vergl. auch MAHLKE, ib. XIII, pag. 58.

BROCH von verschiedenen Gesichtspunkten nochmaligen Berechnungen unterzogen worden. Die fünf ersten Coëfficienten der nachstehenden Resultate müssen jedoch, wie BROCH bemerkte, um 16 Einheiten der 9. Decimale verkleinert werden, da im Laboratorium von REGNAULT die Schwerkraft den Werth 1·000334 g_{45} besitzt, also 760 *mm* Barometerstand in Paris einem Normaldrucke von 760·254 *mm* und somit einer Siedetemperatur von 100·00932 entsprechen.

		$\mu(0 \cdot 100)$ reducirt
REGNAULT	$\mu_{(0\,T)} = (179050 + 25 \cdot 2\ T)10^{-9}$	$18154 \cdot 10^{-9}$
BOSSCHA		18239
DORN	$(179670 + 22 \cdot 16\ T)10^{-9}$	18187
WÜLLNER	$(181168 + 11 \cdot 554\ T + 0 \cdot 021187\ T^2)10^{-9}$	18252
LEVY	$(181290 + 3 \cdot 2408\ T + 0 \cdot 04592\ T^2)10^{-9}$	18206
BROCH	$(181808 + 0 \cdot 175\ T + 0 \cdot 035125\ T^2)10^{-9}$	18216

In der letzten Columne sind die corrigirten mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100 zusammengestellt. Die Abweichungen derselben sind recht beträchtlich.

Die in der Reichsanstalt von JAEGER und GUMLICH ausgeführte Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Jenaer Glase 16III gestattet in Verbindung mit der von THIESEN[1]) und SCHEEL veröffentlichten direkten Ermittelung der linearen Ausdehnungscoëfficienten der Glassorten 16III, 59III und *verre dur* (TONNELOT) wenigstens annäherungsweise die obige Werthe zu controlliren. Die auf das internationale Wasserstoffthermometer bezogenen Ausdehnungscoëfficienten waren folgende:

		linear $\gamma(0 \cdot 100)$	kubisch $3\gamma(0 \cdot 100)$
(16^{III})	$= (7797 + 3 \cdot 64\ T)10^{-9}$	$8161 \cdot 10^{-9}$	$24483 \cdot 10^{-9}$
(59^{III})	$= (5671 + 2 \cdot 57\ T)10^{-9}$	$5928 \cdot 10^{-9}$	$17784 \cdot 10^{-9}$
(T)	$= (7461 + 3 \cdot 23\ T)10^{-9}$	$7785 \cdot 10^{-9}$	$23355 \cdot 10^{-9}$,

während von BENOÎT im internationalen Bureau für Maass und Gewicht für die Ausdehnungscoëfficienten von *verre dur* und französischem Christallglas folgende Zahlen gefunden wurden[2]):

	linear $\gamma(0 \cdot 100)$	kubisch $3\gamma(0 \cdot 100)$
$(7184 + 8 \cdot 00\ T)10^{-9}$	$7984 \cdot 10^{-9}$	$23952 \cdot 10^{-9}$
$(9116 + 8 \cdot 90\ T)10^{-9}$	$10006 \cdot 10^{-9}$	$30018 \cdot 10^{-9}$

Aus den Beobachtungen für das Glas 16III würde folgen, dass der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100°

$$\mu_{(0 \cdot 100)} = 18163 \cdot 10^{-9}$$

zu setzen wäre.

Mit Ausnahme des von REGNAULT und des von DORN aus der 2. Reihe nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werthes, der auch die Beobachtungen der 3. Reihe gut darstellt, sind die anderen Zahlen nicht unwesentlich grösser. Das Mittel (0·00018175) zwischen dem von DORN berechneten und dem aus den neuesten Beobachtungen indirekt sich ergebenden Werthe dürfte wohl der Wahrheit am nächsten kommen. Alsdann müssen zu der von DULONG und PETIT gefundenen Zahl 0·0001802 noch 16 Einheiten der 7. Decimale hinzu addirt werden und ebenso zu den hieraus von RUDBERG, MAGNUS und REGNAULT abgeleiteten cubischen Ausdehnungscoëfficienten der verwendeten Glassorten, sowie zu den Spannungscoëfficienten der Gase.

---

[1]) Zeitschrift für Instrk. XII, pag. 294. 1893.

[2]) GUILLAUME, Traité de Thermométrie. Paris 1889.

Wenn schon der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers noch mit einer relativ grossen Unsicherheit behaftet ist, so wird dies wohl in noch höherem Maasse in Bezug auf den Gang der Ausdehnung der Fall sein, so dass es zur Zeit zwecklos sein würde die Correctionen der Thermometer theoretisch zu berechnen. Eher erschiene der umgekehrte Wege angezeigt, weil die Vergleichungen mit den Gasthermometern bereits mit grösster Sorgfalt ausgeführt sind. Aber auch hier ergiebt sich eine beträchtliche Abweichung gegenüber den direkten Bestimmungen, indem RUSSEL[1]) für die cubische Ausdehnung des TONNELOT'schen Glases den jedenfalls zu grossen Werth

$$\gamma_{(0T)} = (26000 + 21{\cdot}856\,T + 0{\cdot}0995\,T^2)\,10^{-9} \quad \text{oder} \quad \gamma_{(0\cdot100)} = 29181 \cdot 10^{-9}$$

ableitete. Andererseits stimmte der von WINKELMANN[2]) ermittelte, nach der dilatometrischen Methode beobachtete cubische Ausdehnungscoëficient des ungekühltem Glases 59 III (0·0000177) und der des gekühlten (0·0000172) sehr gut mit den direkt beobachteten überein.

Die pag. 14 abgeleitete Relation, welche die Temperatur t des Quecksilberthermometers als Function der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases darstellt

$$t = T\frac{(f-h)(1+100H}{(F-H)(1+hT)}$$

eignet sich nicht ohne Weiteres zur Ausgleichung der Gangdifferenzen zwischen Quecksilberthermometern unter sich und dem Gasthermometer.

Wird jedoch die am Quecksilberthermometer beobachtete Temperatur t von der am Luftthermometer gemessenen Temperatur T abgezogen und die mittleren Ausdehnungscoëfficienten f und F, h und H zwischen den Temperaturen o und t, bezw. o und T durch Reihen ersetzt, die nach steigenden Potenzen der Temperaturen fortschreiten, so ergeben sich, je nach der Art der Vereinigung und der Zahl der berücksichtigten Glieder, Gleichungen die in ihrer Form von der folgenden nur wenig abweichen[3]).

$$T - t = T(100 - T)\,[A + BT + CT^2 + \ldots]$$

Derartige Relationen liegen den Ausgleichungen zu Grunde, welche in der Zusammenstellung der Vergleichungen der Thermometer mit dem Gasthermometer mitgetheilt werden.

Das Gewichtsthermometer.

Sobald der Gang der Ausdehnung des Quecksilbers mit der erforderlichen Schärfe ermittelt sein wird, ist das Gewichtsthermometer unstreitig das bequemste Instrument zur genauen Bestimmung der Ausdehnung von Glassorten.

Cylindrische, nicht allzu dünnwandige Gefässe erleiden nur geringe Formänderungen und sollten daher ausschliesslich als Gewichtsthermometer verwendet und mit möglichst kurzen, conisch zugeschliffenen, oder am Ende umgebogenen Capillarröhren versehen werden. Nachdem das sorgfältig getrocknete Gefäss G leer gewogen und mit Quecksilber gefüllt ist, wird nach schwacher Erwärmung

---

[1]) CLEVELAND ABBE. Treatise on Meteorological Apparatus and Methods. Ann. Rep. of the Chief Signal Officer for 1887, part II.

[2]) Zeitschrift für Instrumentenkunde 1891, pag. 330.

[3]) ROWLAND, Mechanical Equivalent of Heat. Rep. from the Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. Cambridge 1880. — THIESEN, Metronomische Beiträge No. 3. — GUILLAUME, Traité de Thermométrie. Chap. V et VI.

die Capillare in einen Quecksilbernapf eingetaucht, das Gefäss auf 0° abgekühlt und dann wieder gewogeu. Hierauf wird das Thermometer in den Dampf des siedenden Wassers gebracht, nach einiger Zeit aus dem Bade entfernt und nach der Erkaltung sein Gewichtsverlust bestimmt. Aehnlich ist bei den Temperaturmessungen zu verfahren.

Eine mit unserer Grundgleichung analoge Relation, in welcher jedoch das von dem Messrohre herrührende Glied fehlt, gestattet aus den beobachteten Gewichtsunterschieden die Temperaturen bezw. die Ausdehnungen des Glases abzuleiten.

Bezeichnen P_0, P_T und P_{100} die den wahren Temperaturen 0, T und 100 entsprechenden, auf den luftleeren Raum reducirten Gewichte des Thermometers, G das Gewicht des leeren Gefässes, so giebt, da $\frac{P_0 - P_{100}}{P_{100} - G}$ die scheinbare Ausdehnung von 0 bis 100 und $\frac{P_0 - P_T}{P_T - G}$ diejenige von 0 bis T darstellt, für die durch die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glase gemessene Temperatur t die Relation:

$$t : 100 = \frac{P_0 - P_T}{P_T - G} : \frac{P_0 - P_{100}}{P_{100} - G},$$

woraus:

$$t = 100 \cdot \frac{P_0 - P_T}{P_0 - P_{100}} \cdot \frac{P_{100} - G}{P_T - G}.$$

2) Weingeist und Tolluolthermometer.

Bei Anwendung von benetzenden Flüssigkeiten muss die Calibrirung der gleichförmig getheilten Röhren der Füllung vorangehen, was um so mehr zulässig ist, weil bei diesen Thermometern das Auskochen bei nicht allzu hohen Temperaturen stattfindet, so dass erhebliche Aenderungen des Calibers nicht zu befürchten sind, und ferner die Benetzung die Genauigkeit der Temperaturmessungen nicht unwesentlich beeinträchtigt.

Da die Weingeistthermometer eine Beobachtung des oberen Fixpunktes nicht gestatten, so bestimmten die Verfertiger den Gradwerth meist nur durch Ermittelung des Eispunktes und durch Vergleichung mit einem Normalthermometer an einem einzigen Punkte und theilten dann das Thermometer gleichförmig. Die Ausdehnung des Alkohols nimmt jedoch mit der Temperatur rehr rasch zu, es zeigen daher solche Thermometer schon aus diesem Grunde Fehler, die bis zu mehreren Graden ansteigen und die in Folge der grossen Schwierigkeit Alkohol von identischer Reinheit herzustellen, noch wesentlich vergrössert werden; selbst wenn die erste Fehlerquelle vollständig ausgeschlossen ist, können dennoch Gangdifferenzen von mehreren Graden auftreten. Ueberdies hat die mit sinkenden Temperaturen rasch wachsende Zähigkeit zur Folge, dass durch die Benetzung der Wände bei sinkenden Temperaturen anfänglich die Angaben wesentlich zu niedrig ausfallen.

Um diese Schwierigkeiten, die sich der genauen Messung niedriger Temperaturen entgegenstellen, endgültig zu beseitigen, sah sich das internationale Bureau veranlasst, mit anderen Flüssigkeiten Versuche anzustellen, welche insofern von Erfolg gekrönt wurden, als das von LOUGUININE emptohlene Tolluol sich als leicht rein herstellbar und viel leichtflüssiger erwies und überdies die Ermittelung des Gradwerthes durch die Beobachtung beider Fixpunkte gestattet.

Sowohl die Alkohol-, als die Tolluol-Thermometer sind von CHAPPUIS[1]) sorgfältigst untersucht und mit den Wasserstoffthermometern verglichen worden, sodass die Correctionen dieser Thermometer ebenso wie die der Quecksilberthermometer in dem von der Reduction auf das Gasthermometer handelnden Abschnitte mitgetheilt werden können. PERNET.

Gasthermometer.

I. Einleitung.

Man kann ein Gas in doppelter Weise als thermometrische Substanz benutzen: 1) man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Volumänderung, während der Druck des Gases unverändert bleibt; 2) man beobachtet die durch die Temperaturänderung eintretende Druckänderung, während das Volumen des Gases sich nicht ändert.

1) Bezeichnet man das Volumen einer gegebenen Gasmasse unter dem Drucke P

bei der Temperatur 0° mit V_0
" " " 100° " V_{100}

so ist der Zuwachs des Volumens von 0° bis 100° gleich $V_{100} - V_0$. Hat das Volumen V_0 einen Zuwachs $\frac{V_{100} - V_0}{100}$ erhalten, so ist die Temperatur von 0° auf 1° gestiegen; ist der Zuwachs des Volumens V_0 gleich

$$t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100},$$

so ist die Temperatur t^0. Beobachtet man daher bei einer unbekannten Temperatur t^0 das Volumen V_t, so hat man

$$V_t = V_0 + t \cdot \frac{V_{100} - V_0}{100}$$

und daraus

$$t = \frac{V_t - V_0}{V_{100} - V_0} \cdot 100. \qquad (1)$$

Die Grösse

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0 \cdot 100} = \alpha_v$$

bezeichnet man als den Ausdehnungscoëfficienten des Gases und erhält hiermit

$$t = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot \alpha_v}. \qquad (1a)$$

Aus der Gleichung (1) resp. (1a) geht hervor, dass zur Temperaturbestimmung die Kenntniss dreier Volumina nothwendig ist; das Volumen des Gases bei 0°, bei 100° und bei t^0.

2) In analoger Weise lässt sich die Temperaturbestimmung durch Druckmessungen ausführen, wenn das Volumen des Gases constant gehalten wird.

---

[1]) Archives des Sciences physiques (8) Tome 28, pag. 294.

Bezeichnet man den Druck einer gegebenen Gasmasse, die das Volumen V hat,

bei der Temperatur 0° mit P_0

" " " 100° " P_{100},

so ist, wenn bei der unbekannten Temperatur t der Druck P_t beobachtet wird,

$$t = \frac{P_t - P_0}{P_{100} - P_0} \cdot 100. \tag{2}$$

Die Grösse

$$\frac{P_{100} - P_0}{P_0 \cdot 100} = \alpha_p$$

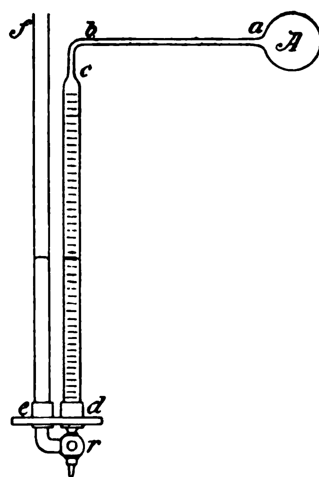
bezeichnet man als den Spannungscoëfficienten des Gases und erhält hiermit

$$t = \frac{P_t - P_0}{P_0 \cdot \alpha_p}. \tag{2a}$$

Die Frage, ob die Gleichungen (1) und (2) gleiche Temperaturen liefern, und ob der Ausdehnungscoëfficient α_v eines Gases gleich den Spannungscoëfficienten α_p desselben Gases ist, wird später erörtert.

II. Gasthermometer unter constantem Druck.

POUILLET hat den Apparat benutzt, der in Fig. 497 nach Angaben von REGNAULT[1]) skizzirt ist. Ein Reservoir A ist durch eine Capillare abc mit dem calibrirten Rohr cd verbunden; das letztere ist mit dem oben offenen Rohr ef in Verbindung und besitzt unten einen Hahn r. Die Rohre cd und ef sind theilweise mit Quecksilber gefüllt; es wird so viel Quecksilber nachgegossen resp. durch den Hahn herausgelassen, dass dasselbe in beiden Röhren gleich hoch steht.



(Ph. 497.)

Es sei V das Volumen des Reservoirs A bei 0° und β der cubische Ausdehnungscoëfficient desselben; α_v sei der Ausdehnungscoëfficient des Gases.

Das Reservoir V werde in schmelzendes Eis getaucht. Das Gas habe in der calibrirten Röhre das Volumen v bei der Temperatur τ; der Druck des Gases sei P. Bezeichnet man die Dichtigkeit des Gases bei 0° und unter dem Drucke 760 *mm* mit δ, so ist das Gewicht des abgeschlossenen Gases

$$\left(V + \frac{v}{1 + \alpha_v \cdot \tau}\right) \delta \cdot \frac{P}{760}.$$

Wird dann das Reservoir A auf die Temperatur t gebracht, so wird das Gas in dem Rohre cd das Volumen v' annehmen. Das unverändert gebliebene Gewicht des Gases ist:

$$\left(V \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha_v t} + \frac{v'}{1 + \alpha_v \cdot \tau}\right) \delta \cdot \frac{P}{760}.$$

Man hat daher

$$V + \frac{v}{1 + \alpha_v \cdot \tau} = V \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha_v t} + \frac{v'}{1 + \alpha_v \cdot \tau}.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich t berechnen:

$$t = \frac{v' - v}{\alpha_v [V(1 + \alpha_v \cdot \tau) - (v' - v)] - \beta V(1 + \alpha_v \tau)}. \tag{3}$$

Je höher die Temperatur t wird, um so mehr Gas wird aus dem Reservoir A aus- und in die Röhre cd eintreten; jede folgende Temperatursteigerung wirkt

[1]) REGNAULT, Memoires de l'Academie XXI, pag. 168. 1847.

daher auf ein geringeres Gasquantum ein und daraus folgt, dass mit wachsender Temperatur die Empfindlichkeit der Temperaturmessung abnimmt. Schon aus diesem Grunde eignet sich ein Gasthermometer, welches mit constantem Druck arbeitet, in der angegebenen Form nicht für genaue Temperaturmessungen Um eine genügende Genauigkeit zu erhalten, wäre eine Einrichtung nothwendig, welche gestattete, immer das ganze Gasvolumen auf die zu untersuchende Temperatur zu bringen. Ein solche Einrichtung hat aber, abgesehen von den grossen Dimensionen, die nicht zu umgehen sind, so viel Schwierigkeiten im Gefolge, dass man davon abgesehen hat, Gasthermometer praktisch zu verwenden, welche die Temperatur durch die Ausdehnung des Gases bei constantem Druck messen.

III. Gasthermometer mit constantem Volumen.

Die zur Bestimmung der Spannungscoëfficienten von Rudberg, Magnus und Regnault benutzten Instrumente, die bei der Besprechung der Spannungscoëfficienten der Gase Erwähnung finden, können auch als Luftthermometer verwendet werden. Indessen sind dieselben so wenig bequem in der Handhabung, dass sie als Luftthermometer kaum noch gebraucht werden. Das von Jolly construirte Gasthermometer ist dagegen sehr einfach[1]). Eine Glaskugel (s. Fig. 498) ist an eine Capillarröhre, welche zwei Mal rechtwinklig umgebogen ist, angeschmolzen, an diese eine weitere Glasröhre, welche durch einen Kautschukschlauch mit einer gleich weiten Glasröhre communicirt. Der Kautschukschlauch ist vollständig, die beiden Röhren *a* und *b* sind theilweise mit Quecksilber gefüllt; hierdurch ist das Gas in der Glaskugel und dem anschliessenden Rohre von der äusseren Luft abgeschlossen. In der Röhre *b* ist in der Nähe des Ueberganges zur capillaren Röhre eine Glasspitze eingeschmolzen (Fig. 499), welche dazu dient, ein constantes Luftvolumen dadurch zu erhalten, dass das Quecksilber bei jeder Messung die Spitze in der Röhre *b* tangirt. Die beiden Röhren *a* und *b* sind nämlich durch Schlitten verschiebbar, so dass die Quecksilberkuppe in *b* beliebig eingestellt werden kann.

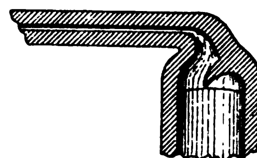


(Ph. 498.)

Durch Bestimmung der Höhendifferenz der Quecksilbersäule in *a* und *b* erhält man unter Berücksichtigung des Barometerstandes den Druck, unter dem die abge-

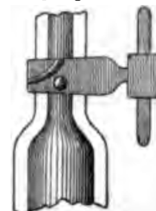
[1]) Jolly, Pogg. Ann. Jubelb., pag. 82. 1874.

schlossene Gasmasse steht. Um diese Drucke ohne Kathetometer bestimmen zu können, hat JOLLY an dem Röhrenträger *AB* eine spiegelnde Millimeterscala befestigt. Bringt man das Spiegelbild der Quecksilberkuppe mit ihr selbst beim Ablesen zur Deckung, so wird ein paralaktischer Fehler vermieden, so dass ein Kathetometer, wenn es sich nicht um grosse Genauigkeit handelt, entbehrlich ist.


(Ph. 499.)

Damit der Apparat richtige Resultate liefert, ist es nothwendig, ihn mit trockener Luft oder einem anderen trockenen Gase, am besten Wasserstoff, zu füllen. Zu dem Zwecke ist die Röhre *b* an ihrem unteren Ende an ein Stahlstück gekittet, das durch eine Ueberwurfsschraube mit einem zweiten Stahlstück verbunden wird, an welchen der Kautschukschlauch befestigt ist. Die Röhre *b* wird mit einer Luftpumpe verbunden, die Glaskugel und Röhre vollständig ausgepumpt und dann mit Luft, welche durch Phosphorsäureanhydrid getrocknet ist, wieder gefüllt. Diese Operation wird mehrmals, indem man gleichzeitig die Kugel erwärmt, wiederholt, um ganz sicher vollständig trockene Luft in der Kugel und Röhre zu haben.

Ehe die Röhre von der Luftpumpe entfernt wird, wird ein in dem Stahlstück befindlicher Hahn geschlossen, so dass die Luft der Kugel abgesperrt ist. Der doppelt durchbohrte Hahn steht dann so, dass die äussere Luft durch den Hahn mit dem unteren Theil der Röhre communicirt (Fig. 500). Nachdem die Röhre durch die Ueberwurfsschraube mit dem Apparat verbunden ist, wird die Röhre *c* so weit gehoben, dass das Quecksilber in einzelnen Tropfen durch den Hahn austritt; darauf wird der Hahn gedreht, so dass die Luft der Kugel mit dem Quecksilber communicirt und letzteres von der äusseren Luft abgeschlossen ist.


(Ph. 500.)

Zunächst ist der Druck der abgesperrten Luft bei 0° und 100° zu ermitteln. Da es nicht möglich ist, der ganzen Luftmasse, welche bis zur Glasspitze in die Röhre *b* reicht, die gleiche Temperatur zu geben, so ist an dem capillaren Rohre in der Nähe der ersten Biegung eine Marke *n* angebracht, bis zu welcher die Kugel und das Rohr der zu untersuchenden Temperatur ausgesetzt wird. Das Volumen der Kugel bis zur Marke und das Volumen der Röhre von der Marke bis zur Glasspitze ist zu bestimmen. Bei 0° sei das erste Volumen V, das zweite v.

Es sei ferner T die Temperatur der siedenden Dämpfe,
t „ „ der Capillarröhre von der Marke bis zur Spitze, wenn die Kugel in Eis stand,
t_1 „ „ der Capillarröhre von der Marke bis zur Spitze, wenn die Kugel in siedendem Dampf sich befand,
d der Druck der Luft, wenn die Kugel in Eis stand,
D der Druck der Luft, wenn die Kugel in siedenden Dämpfen ist,
β der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases,
α_p „ Spannungscoëfficient der Luft.

Das Gewicht der abgeschlossenen Luft wird ausgedrückt: a) wenn die Kugel in Eis steht, durch

$$\left[V + \frac{v(1 + \beta \cdot t)}{1 + \alpha_p t}\right] \delta \cdot \frac{d}{760},$$

b) wenn die Kugel in siedenden Dämpfen steht, durch

$$\left[\frac{V(1+\beta\cdot T)}{1+\alpha_p\cdot T}+\frac{v\cdot(1+\beta t_1)}{1+\alpha_p\cdot t_1}\right]\delta\cdot\frac{D}{760},$$

wo δ das Gewicht von 1 *cbcm* Luft bei 0° und 760 *mm* Druck bezeichnet.

Die beiden Ausdrücke unter a) und b) sind einander gleich und daraus folgt der Spannungscoëfficient der Luft:

$$\alpha_p=\frac{D-d+\varepsilon+\beta\cdot D\cdot T}{(d-\varepsilon)T},\tag{4}$$

wo

$$\varepsilon=\left[\frac{D(1+\beta\cdot t_1)}{1+\alpha_p t_1}-\frac{d(1+\beta\cdot t)}{1+\alpha_p t}\right)\frac{v}{V}.\tag{5}$$

Nachdem so der Spannungscoëfficient α der Luft bestimmt ist[1]), lässt sich durch den Apparat eine beliebige Temperatur τ messen. Entspricht der Temperatur τ der Druck Δ der abgeschlossenen Luft, so hat man in den obigen Ausdrücken nur T und D durch τ und Δ zu ersetzen und dann die Gleichung nach τ aufzulösen.

Man erhält

$$\tau=\frac{\Delta-d+\varepsilon}{\alpha_p(d-\varepsilon)-\Delta\cdot\beta}.\tag{6}$$

wo ε den gleichen Ausdruck, wie oben, darstellt.

Da β immer klein gegen α_p ist, und ferner t_1 und t Temperaturen darstellen, die nicht weit von der gewöhnlichen Zimmertemperatur abweichen, so kann man für ε einfacher schreiben:

$$\varepsilon=\left[\frac{D}{1+(\alpha_p-\beta)t_1}-\frac{d}{1+(\alpha_p-\beta)t}\right]\frac{v}{V}.$$

Aus der Darstellung geht hervor, dass zur Temperaturbestimmung τ die Beobachtung des Apparates in siedenden Dämpfen nicht nothwendig ist, wenn man die Grösse α_p als gegeben voraussetzt. Indessen ist es für die Genauigkeit des Resultates immer vortheilhaft, α_p experimentell zu bestimmen, weil dann ein kleiner Fehler in dem Ausdehnungscoëfficienten β des Glases nur einen geringen Einfluss auf das Resultat in τ ausübt[2]).

Die Angaben des Gasthermometers werden unter sonst gleichen Umständen um so genauer, je grösser der Druck des bei 0° abgeschlossenen Gases ist. Ist das Thermometer bei 0° mit Gas unter dem Drucke von 760 *mm* gefüllt, so entspricht einer Drucksteigerung von 1 *mm* eine Temperatursteigerung von 0·36° C. Wendet man stärkere Drucke bis zu mehreren Atmosphären an, so ist es zweckmässig, den Apparat nicht mit Luft, sondern mit Wasserstoff zu füllen, weil nur bei diesem Gas der Spannungscoëfficient für bedeutendere Druckdifferenzen sich nicht ändert[3]). A. WINKELMANN.

---

[1]) In ε geht allerdings der zu bestimmende Spannungscoëfficient noch ein; da aber ε nur eine Correctionsgrösse ist, genügt es, für α_p hier den Werth 0·00367 einzuführen.

[2]) Vergl. GRUMNACH, Metronomische Beiträge No. 3. Berlin 1881. Vergleichungen von Quecksilberthermometern mit dem Luftthermometer. In dieser Abhandlung findet man auch eine eingehende Discussion der Fehlerquellen des Luftthermometers.

[3]) Vergl. JOLLY, l. c. Eine genaue Beschreibung eines empfindlichen Luftthermometers ist von WIEBE u. BÖTTCHER (Zeitschrift für Instrumentenkunde 10, pag. 19. 1890) gegeben.

Ausdehnung der festen Körper.

I Einleitung.

Die festen Körper dehnen sich bei eintretender Temperaturerhöhung entweder nach allen Richtungen gleichmässig aus, oder nach verschiedenen Richtungen verschieden. Wir behandeln zunächst die Körper, welche die zuerst genannte Eigenschaft besitzen; bei diesen genügt es, die Ausdehnung nach einer einzigen Richtung zu bestimmen.

Habe ein Stab bei der Temperatur 0° die Länge l_0, bei t^0 die Länge l_t und sei der Zuwachs, den die Länge l_t bei der Temperaturerhöhung um dt erfährt, gleich

$$d(l_t)$$

so lässt sich eine Grösse α bestimmen, welche der Gleichung

$$\frac{d(l_t)}{l_o} = \alpha \cdot dt \tag{1}$$

genügt. Man nennt α den **wahren** linearen Ausdehnungscoëfficienten bei der Temperatur t.

Integrirt man die Gleichung (1) zwischen den Grenzen t bis T, so hat man

$$\frac{l_T - l_t}{l_o} = \int_t^T \alpha \cdot dt = \beta_{t,T}(T - t),$$

und daraus

$$\beta_{t,T} = \frac{l_T - l_t}{(T - t) l_o}. \tag{2}$$

$\beta_{t,T}$ bezeichnet man als den **mittleren** linearen Ausdehnungscoëfficienten zwischen den Temperaturen t und T. Derselbe giebt den Quotienten an, welcher aus der Verlängerung, die der Stab bei der Temperaturerhöhung von $t°$ auf $T°$ erfährt, und der Temperaturdifferenz $(T - t)$ gebildet ist, diesen Quotienten bezogen auf die Länge l_0 des Stabes bei 0° als Einheit.

Ist die Grösse α bekannt, so ist hiermit die Länge l_t des Stabes bei der Temperatur t^0 als Function der Temperatur durch die Gleichung

$$l_t = l_o\left(1 + \int_0^t \alpha \cdot dt\right)$$

bestimmt.

Statt der letzten Gleichung erhält man durch Einführung des mittleren Ausdehnungscoëfficienten $\beta_{o,t}$

$$l_t = l_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t).$$

Beobachtet man daher für die verschiedenen Temperaturen $t_1, t_2, t_3 \ldots t_n$ die zugehörigen Längen $l_{t_1}, l_{t_2}, l_{t_3} \ldots . l_{t_n}$, so erhält man aus diesen die Werthe

$$\beta_{o,t_1};\quad \beta_{o,t_2};\quad \beta_{o,t_3} \ldots . \beta_{o,t_n}$$

und kann den **mittleren** Ausdehnungscoëfficienten $\beta_{o,t}$ als Function der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$\beta_{o,t} = a + b \cdot t + c \cdot t^2 + \ldots$$

darstellen. Der **wahre** Ausdehnungscoëfficient α_t bei der Temperatur t ergiebt sich daher aus der Gleichung

$$\int_0^t \alpha_t \cdot dt = \beta_{o,t} \cdot t$$

$$\alpha_t = a + 2bt + 3ct^2 \ldots .$$

Um den mittleren Ausdehnungscoëfficienten $\beta_{t,T}$ zwischen den Temperaturen t und T durch die gleichen Coëfficienten a, b, c . . . auszudrücken, hat man die Gleichung

$$\beta_{t,T} = \frac{1}{(T-t)} \cdot \int_t^T \alpha_t \cdot dt,$$

daher

$$\beta_{t,T} = \frac{1}{T-t} [a(T-t) + b(T^2 - t^2) + c(T^3 - t^3) + \ldots].$$

Sind die mittleren Ausdehnungscoëfficienten

$$\beta_{o,t_1}; \quad \beta_{o,t_2}; \quad \ldots \quad \beta_{o,t_n}$$

einander gleich, so ist

$$b = c = \ldots = 0$$

und daher

$$\alpha_t = \beta_{o,t} = \beta_{t,T} = a.$$

In diesem Falle ist der wahre Ausdehnungscoëfficient mit dem mittleren identisch.

Aus dem linearen Ausdehnungscoëfficienten ergiebt sich unmittelbar auch die Ausdehnung nach zwei und drei Dimensionen. Wird die Breite des Körpers bei 0° mit b_o, die Höhe mit h_o bezeichnet, so ist nach der früheren Darstellung

$$b_t = b_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)$$

ebenso

$$h_t = h_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t),$$

daher

$$l_t \cdot b_t = l_o \cdot b_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)^2$$
$$l_t \cdot b_t \cdot h_t = l_o \cdot b_o \cdot h_o(1 + \beta_{o,t} \cdot t)^3.$$

Da $\beta_{o,t}$ immer, wie die Versuche lehren, klein ist, so kann man $(\beta_{o,t})^2$ und $(\beta_{o,t})^3$ gegenüber $\beta_{o,t}$ vernachlässigen und erhält:

$$l_t \cdot b_t = l_o \cdot b_o(1 + 2 \cdot \beta_{o,t})$$
$$l_t \cdot b_t \cdot h_t = l_o \cdot b_o \cdot h_o(1 + 3 \cdot \beta_{o,t} \cdot t).$$

Führt man statt der Grösse $l_o \cdot b_o \cdot h_o$ das Volumen des Körpers bei 0°, nämlich V_o ein, so ist das Volumen V_t bei der Temperatur t

$$V_t = V_o(1 + 3 \cdot \beta_{o,t} \cdot t).$$

Man bezeichnet die Grösse $3 \cdot \beta_{o,t}$ als den mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten zwischen den Temperaturen 0° und t°.

II. Beobachtungen.

1) Die ersten genaueren Versuche zur Bestimmung der linearen Ausdehnungscoëfficienten fester Körper rühren von LAVOISIER und LA PLACE[1]) aus dem Jahre 1782 her. Die zu untersuchenden Stäbe wurden in eine Wanne gelegt und an einer Seite mit Quadersteinen fest verbunden. Das andere Ende der Stäbe wirkte auf einen Hebel, welcher durch seine Bewegung ein Fernrohr um eine horizontale Axe, die senkrecht zur Fernrohraxe stand, drehte. Das Fernrohr war auf einen vertical aufgestellten Maassstab gerichtet, so dass die Drehung, die das Fernrohr erfuhr, sich aus den Zahlen des Maassstabes, die am Fadenkreuz abgelesen wurden, ableiten liess.

Um die Temperatur des Stabes zu variiren, wurde, nachdem zunächst die Länge des Stabes bei 0° durch eine Mischung von Eis und Wasser bestimmt

---

[1]) LAVOISIER und LA PLACE, Bot. Traité de Physique, T. I, pag. 151. Paris 1816. — SCHWEIGGER's Journ. XXV. 355. 1819.

war, aus einem Kessel siedendes Wasser in die Wanne geführt. Die Temperatur der Wanne wurde hierdurch zwar nicht auf die Temperatur des siedenden Wassers gebracht; es fehlten hieran aber nur 3—4°, wie durch mehrere in der Wanne befindliche Thermometer bestimmt wurde. Durch Zusatz von kälterem Wasser konnte dann die Temperatur beliebig geändert werden.

LAVOISIER und LA PLACE glaubten aus ihren Versuchen folgern zu können, dass bis 100° die Ausdehnung der von ihnen untersuchten Körper den Graden des Quecksilberthermometers proportional sei (ein Resultat, welches, wie Versuche späterer Forscher zeigten, nicht richtig ist) und dass ferner ein Körper, der von 0° an erwärmt und dann wieder bis 0° abgekühlt wird, genau die Länge wieder besitzt, die er vor der Erwärmung bei 0° hatte. Nur für den gehärteten Stahl fanden LAVOISIER und LA PLACE hiervon eine Ausnahme, denn es zeigte sich, dass der Ausdehnungscoëfficient desselben mit wachsender Temperatur abnahm. Der nicht gehärtete Stahl hat einen kleineren Ausdehnungscoëfficienten als der gehärtete, und daher erklärten LAVOISIER und LA PLACE die Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten für den gehärteten Stahl dadurch, dass mit der Erwärmung eine Enthärtung des Stahls eintrete, so dass sich der Ausdehnungscoëfficient desselben mit wachsender Temperatur jenem des ungehärteten Stahls annähere.

Linearer Ausdehnungscoëfficient nach LAVOISIER und LA PLACE zwischen 0 und 100° = $\beta_{0,100}$.

Körper	$\beta_{0,100}$	Körper	$\beta_{0,100}$
Spiegelglas von Saint-Gobain	0·00000891	Gehärteter Stahl bei 37·5° angelassen	0·00001369
Röhre von bleifreiem Glase	876	Gehärteter Stahl bei 37·5° angelassen	1386
„ „ „ „	898	Gehärteter Stahl bei 81·25° angelassen	1239
„ „ „ „	917	Blei	2848
Englisches Flintglas . .	812	Zinn von Mallaca . . .	1938
Französisches Flintglas .	872	Zinn von Fallmonth . .	2173
Kupfer	0·00001722	Kapellensilber	1910
„	1712	Pariser Silber	1909
Messing	1867	Feines Gold	1466
„	1890	Gold nicht geglüht . . .	1552
Weiches Schmiedeeisen .	1220	Gold geglüht	1514
Eisendraht	1235		
Ungehärteter Stahl . . .	1079		

2) Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten mit der Temperatur.

Indem wir einige ältere Beobachtungen übergehen[1]), wenden wir uns den Beobachtungen HÄLLSTRÖM's[2]) zu, der für Glas und Eisen zuerst eine Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Temperatur innerhalb des Intervalls 0—100° bestimmte. Die Länge eines Glasstabes bei $t°$ ist nach diesen Versuchen

$$l_t = l_0(1 + 0{\cdot}0000052 \cdot t + 0{\cdot}000000032 t^2).$$

Berechnet man nach dieser Gleichung den mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100°, so findet man

$$\beta_{0,100} = 0{\cdot}0000084.$$

[1]) Eine Zusammenstellung derselben findet man in GEHLER's physikalischem Wörterbuch, Artikel: »Ausdehnung«.

[2]) HÄLLSTRÖM, GILB. Ann. 36, pag. 60. 1810.

Dies Resultat stimmt mit den früheren Versuchen nahe überein.

Für Eisen fand HÄLLSTRÖM

$$l_t = l_0(1 + 0{\cdot}00000994t + 0{\cdot}000000024t^2 + 0{\cdot}0000000002 \cdot t^3).$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Eisens zwischen 0 und 100° wird hiernach

$$\beta_{0,100} = 0{\cdot}0000143,$$

ein Werth, der nicht unbeträchtlich grösser ist, als der früher von LAVOISIER und LA PLACE gefundene.

Genauere Untersuchungen über die Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten rühren von DULONG und PETIT[1]) her; sie waren die ersten, die die Ausdehnung über 100° hinaus verfolgten und zur Messung der Temperatur ein Luftthermometer benutzten. Die Messungsmethode war eine indirekte. Zunächst wurde die Ausdehnung des Quecksilbers bestimmt und zwar nach einem Princip, das die Kenntniss der Ausdehnung eines festen Körpers nicht voraussetzt[2]). Nachdem die Ausdehnung des Quecksilbers bekannt war, liess sich die cubische Ausdehnung des Glases in folgender Weise ableiten.

Wird ein Glasgefäss mit Quecksilber gefüllt, so wird bei der Erwärmung desselben eine gewisse Menge Quecksilber ausfliessen.

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen 0 und 100° werde mit $\gamma_{0 \cdot 100}$, der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases in dem gleichen Temperaturintervall mit $3 \cdot \beta_{0,100}$ bezeichnet.

Es sei das Volumen des Gefässes bei 0° gleich V_0,
" " " " " " " 100° " V_{100},
" " das Gewicht des Quecksilbers im Gefässe bei 0° $= P$,
" " " " " " " " " 100° $= p$,
" " das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° $= s_0$,
" " " " " " " " 100° $= s_{100}$.

Dann ist

$$V_{100} = V_0(1 + 3\beta_{0,100} \cdot 100)$$

$$V_0 = \frac{P}{s_0}; \quad V_{100} = \frac{p}{s_{100}}$$

$$s_0 = s_{100}(1 + \gamma_{0,100} \cdot 100).$$

Daraus folgt

$$3\beta_{0,100} = \frac{p\,(1 + \gamma_{0,100}) - P}{100 \cdot P}.$$

DULONG und PETIT bestimmten den mittleren cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases zwischen 0 und 100°, 0 und 200° und 0 und 300°, wobei, wie erwähnt, die Temperaturen nach dem Luftthermometer gemessen wurden.

Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient des Glases

zwischen 0° und 100°	$3\beta_{0,100} = 0{\cdot}0000258$
" 0° " 200°	$3\beta_{0,200} = 0{\cdot}0000275$
" 0° " 300°	$3\beta_{0,300} = 0{\cdot}0000304.$

Stellt man diese Werthe durch eine Function der Temperatur dar, so erhält man mit Anwendung von zwei Constanten den Ausdruck

$$3\beta_{o,t} = 0{\cdot}0000251 + 10^{-11} \cdot 6 \cdot t^2.$$

[1]) DULONG und PETIT, Ann. de chim. et de phys. VII, pag. 113 (1818); SCHWEIGGER's Journ. XXV, pag. 304; GILB. Ann. 58, pag. 254.

[2]) Vergl. Ausdehnung der Flüssigkeiten.

Nach dieser Gleichung wird

$$3\beta_{0,100} = 0{\cdot}0000257$$
$$3\beta_{0,200} = 0{\cdot}0000275$$
$$3\beta_{0,300} = 0{\cdot}0000305$$

Werthe, die fast identisch mit den beobachteten sind.

Um die Ausdehnung der Metalle zu bestimmen, wurde eine Glasröhre, deren Ausdehnungscoëfficient bekannt war, an dem einen Ende zugeschmolzen und dann, nachdem das zu untersuchende Metall in Form eines Stabes in der Glasröhre befestigt war, das andere Ende capillar ausgezogen. Die Röhre wurde mit Quecksilber gefüllt und dann gerade so verfahren, wie bei der Bestimmung des Ausdehnungscoëfficienten des Glasgefässes. Das bei der höheren Temperatur austretende Quecksilber giebt die Summe der Ausdehnungen des Quecksilbers und des Metalls, vermindert um die Ausdehnung des Glases.

Ferner wurde in folgender Weise die Ausdehnung zweier Metalle verglichen. Zwei gleiche Streifen von Platin und Kupfer wurden an einander gelegt und durch starke Schrauben an ihrem einen Ende fest mit einander verbunden. Die Streifen wurden in ein Oelbad gelegt und die Differenz ihrer Längen durch einen Maassstab mit Nonius, der noch 0·01 *mm* abzulesen gestattete, bei verschiedenen Temperaturen gemessen.

Die Werthe von DULONG und PETIT waren folgende:

Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient für

	Eisen	Kupfer	Platin
zwischen 0° und 100°	0·0000355	0·0000543	0·0000265
„ 0° „ 300°	0·0000441	0·0000565	0·0000275

Berechnet man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten aus diesen Werthen nach der Formel

$$\beta_{o,t} = a + b \cdot t,$$

so erhält man für die wahren cubischen Ausdehnungscoëfficienten bei 0° resp. 300°

	Eisen	Kupfer	Platin
$3\alpha_0$	0·0000312	0·0000532	0·0000260
$3\alpha_{300}$	0·0000570	0·0000598	0·0000290.

Aus der Veränderlichkeit des Ausdehnungscoëfficienten der angeführten Metalle und des Glases mit der Temperatur ergiebt sich unmittelbar, dass eine Temperaturbestimmung aus der Ausdehnung dieser Körper, berechnet unter der Voraussetzung, dass die Temperatur um $t°$ gestiegen ist, wenn das Volumen sich um die Grösse

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0} \cdot \frac{t}{100}$$

vermehrt hat, verschiedene Werthe ergeben muss, je nach der Wahl des Körpers, der zur Temperaturbestimmung dient.

Für Eisen ist nach den oben mitgetheilten Zahlen

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0} = 0{\cdot}00355.$$

Für die Temperatur von 300°, nach dem Luftthermometer gemessen, ist die Volumvermehrung von 0° aus, bezogen auf das Volumen von 0° als Einheit, gleich

$$0{\cdot}0000441 \cdot 300 = 0{\cdot}01323.$$

Die Temperatur x, die hiernach aus der Ausdehnung des Eisens sich berechnet, wenn das Luftthermometer 300° angiebt, ist durch die Gleichung

$$0.00355 \cdot \frac{x}{100} = 0.01323$$

bestimmt. Daher

$$x = 372.6.$$

Berechnet man in derselben Weise die Temperatur, die die anderen Körper angeben würden, so erhält man folgende Werthe. Zugleich sind auch die Temperaturen mitgetheilt, die sich aus der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase ergeben, d. h. die Angaben des Quecksilberthermometers, wenn das Glas und das Quecksilber die von Dulong und Petit bestimmten Ausdehnungscoëfficienten besitzen.

Temperatur.

Luftthermometer	Quecksilberthermometer	Eisenthermometer	Kupferthermometer	Platinthermometer	Glasthermometer
0	0	0	0	0	0
100	100	100	100	100	100
300	307·6	372·6	328·8	311·6	352·9

3) Versuche von Matthiesen und Kopp.

Eine ähnliche Methode, wie von Dulong und Petit, wurde von Matthiesen[1]) angewandt. Zunächst bestimmte er die Ausdehnung zweier Glasstäbe mit Hilfe einer feinen Mikrometerschraube. Der lineare Ausdehnungscoëfficient ergab sich in dem Intervall von 0—100° als constant. Die Temperaturen waren nach einem Normal-Quecksilberthermometer bestimmt, von dem nicht ersichtlich ist, ob eine Vergleichung mit dem Luftthermometer stattgefunden hat. Die Glasstäbe waren besonders zu den Versuchen verfertigt und bestanden aus 3 Gewichtstheilen Quarzsand, 2 Blei und 1 Alkali. Die Länge l_t ist durch die Gleichung

$$l_t = l_o(1 + 0.00000279\,t)$$

bestimmt. Matthiesen machte bei diesen Versuchen die Beobachtung, dass die Glasstäbe bei der auf eine Erwärmung folgenden Abkühlung nicht gleich ihre normale Länge wieder annahmen. Der aus der ersten Bestimmung sich ergebende Ausdehnungscoëfficient war um etwa 3§ grösser, als jener der folgenden Bestimmungen; der oben mitgetheilte Werth bezieht sich auf die letzteren.

Mit Hilfe des bekannten Ausdehnungscoëfficienten des Glases bestimmte Matthiesen zunächst die Ausdehnung des Wassers, indem er den Gewichtsverlust beobachtete, welchen Glasstücke in Wasser von verschiedener Temperatur erlitten.

Um den Ausdehnungscoëfficienten der Metalle zu erhalten, wurde der Gewichtsverlust bestimmt, den gleiche Metallstücke in Wasser von verschiedene Temperatur erlitten. Ist V_o das Volumen des Metalls bei 0° und ist $3\beta_{o,t}$ der mittlere cubische Ausdehnungscoëfficient des Metalls zwischen 0 und $t°$, so ist bei $t°$ das Volumen desselben, also auch das Volumen des verdrängten Wassers

$$V_o(1 + 3\beta_{o,t} \cdot t).$$

Das Gewicht dieses Wassers sei P_t, das specifische Gewicht des Wassers bei $t°$ sei s_t, so hat man

$$V_o(1 + 3\beta_{o,t} \cdot t) = \frac{P_t}{s_t}.$$

1) Matthiesen, Phil. Trans. I, pag. 231. 1866; Phil. Mag. 4. 31, pag. 149; 32, pag. 472; Pogg. Ann. 128, pag. 512; 130, pag. 50.

Wird diese Bestimmung bei mehr als zwei Temperaturen ausgeführt, so erhält man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten als Function der Temperatur.

Die Beobachtungen MATTHIESEN's beziehen sich fast durchgängig auf drei Temperaturen, und zwar nahezu auf 10°, 55° und 95°.

Stellt man das Volumen bei $t°$ durch die Gleichung

$$V_t = V_o(1 + a \cdot t + b \cdot t^2)$$

dar, so erhielt MATTHIESEN folgende Werthe für die Constanten a und b; zugleich ist in der folgenden Tabelle der mittlere cubische Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 100° angegeben, wie er sich aus der Formel ergiebt.

Ausdehnung fester Körper nach MATTHIESEN.

	a	b	$3\beta_{0,100}$
Cadmium	0·00008078	0·0000001400	0·00009478
Zink	8222	0700	8928
Blei	8177	0222	8399
Zinn	6100	0789	6889
Silber	5426	0405	5831
Kupfer	4443	0555	4998
Gold	4075	0336	4411
Wismuth	3582	. 0446	3948
Palladium	3032	0280	3312
Antimon	2770	0397	3167
Platin	2554	0104	2618

Es wurde ferner von MATTHIESEN eine grössere Anzahl von Legirungen der oben angegebenen Metalle untersucht. Hierbei zeigte sich, dass das Volumen einer Legirung in dem Intervall von 0—100° nahezu gleich dem Mittel der Volumina ist, welches die legirten Metalle bei der gleichen Temperatur einnehmen. Besteht also das Volumen V einer Legirung bei 0° aus dem Volumen V' des einen Metalls und dem Volumen V'' eines anderen, und ist der mittlere cubische Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und $t°$ des ersten Metalls gleich $3\beta'_{o,t}$, des zweiten gleich $3\beta''_{o,t}$, so ist der cubische Ausdehnungscoëfficient der Legirung

$$3\beta_{o,t} = \frac{V' \cdot 3\beta'_{o,t} + V'' \cdot 3\beta''_{o,t}}{V' + V''}.$$

Ebenfalls nach einer indirekten Methode hat KOPP die Ausdehnung fester Körper untersucht[1]). Eine kleine Glasflasche mit eingeriebenem Stöpsel wurde mit Wasser gefüllt, in einem Wasserbade verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und für jede Temperatur das Gewicht des Wassers ermittelt. Dann wurde der zu untersuchende Körper in die Flasche gelegt und letztere ebenso wie früher verschiedenen Temperaturen mit nachfolgenden Gewichtsbestimmungen ausgesetzt. Hieraus ergiebt sich das specifische Gewicht des Körpers bei den angewandten Temperaturen, und daraus unmittelbar der cubische Ausdehnungscoëfficient. Die Bestimmung wurde bei der vorhandenen Zimmertemperatur und bei etwa 50° oder der Temperatur des siedenden Wassers ausgeführt; die Abhängigkeit des Ausdehnungscoëfficienten von der Temperatur ist nicht ermittelt.

[1]) KOPP, LIEB. Ann. 81, pag. 1. 1852; Phil. Mag. (4) III, pag. 268; Ann. de chim. et phys. (3) 54, pag. 338.

Tabelle von KOPP.

Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient		Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient		Mittlerer cubischer Ausdehnungscoëfficient	
Kupfer . . .	0·000051	Eisenkies . .	0·000034	Cölestin . . .	0·000061
Blei	089	Rutil	032	Quarz	042
Zinn	069	Zinnstein . .	016		039
Eisen . . .	037	Eisenglanz . .	040	Ortoklas . . .	026
Zink	089	Magneteisen .	029		017
Cadmium . .	094	Flussspath . .	062	Weiches Natron-	
Wismuth . .	040	Arragonit . .	065	glas	026
Antimon . .	033	Kalkspath . .	018	Weiches engl.	
Schwefel . .	183	Bitterspath . .	035	Natronglas . .	024
Bleiglanz . .	068	Eisenspath . .	035	Schwer schmelz-	
Zinkblende . .	036	Schwerspath .	058	bares Kaliglas .	021

Die Ausdehnung des Eises wurde zuerst durch PLACIDUS HEINRICH[1]) untersucht. Er fand, dass sich das Eis mit abnehmender Temperatur zusammenzieht, und zwar ist nach diesen Versuchen die Länge bei $-t°$

$$l_{-t} = l_0(1 - 0{\cdot}0000245 \cdot t).$$

Spätere Versuche haben gezeigt, dass dieser Werth des Ausdehnungscoëfficienten viel zu klein ist. SCHUMACHER, POHRT und MORITZ[2]) haben die Längenausdehnung des Eises gemessen, indem sie den Abstand zweier Stahlbolzen, die in dem Eise eingefroren waren, bei verschiedenen Temperaturen bestimmten. Es ergab sich bis zur Temperatur $-22°$.

$$l_{-t} = l_0(1 - 0{\cdot}0000518 \cdot t).$$

Der Werth des Ausdehnungscoëfficienten ist hier doppelt so gross, als der von PLACIDUS HEINRICH gefundene.

Mit dem grösseren Werthe in Uebereinstimmung ist das Resultat, welches PLÜCKER und GEISSLER[3]) für die cubische Ausdehnung des Eises fanden. In dem Gefäss eines Quecksilberthermometers befand sich eine mit Wasser gefüllte Glaskugel, welche eine feine Oeffnung hatte, um Quecksilber ein- und austreten zu lassen und so die Ausdehnung des Wassers zu messen. Der Apparat wurde in Alkohol, der von Kältemischungen umgeben war, eingetaucht. Beim Gefrieren des Wassers wurde die Glaskugel zwar gesprengt, es behinderte dies aber nicht die Untersuchung. Aus der Kenntniss der Ausdehnung des Quecksilbers und des Glases liess sich nach dem Gang des Thermometers die Zusammenziehung des Eises bei abnehmender Temperatur berechnen. PLÜCKER und GEISSLER fanden für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Eises 0·0001585, sodass die lineare Ausdehnung sich durch die Formel

$$l_{(-t)} = l_0(1 - 0{\cdot}0000528 \cdot t)$$

berechnen lässt.

4) Methode und Versuche von FIZEAU.

Eine sehr genaue Methode zur Bestimmung der Ausdehnung ist von FIZEAU[4]) angewandt; dieselbe beruht auf der Aenderung einer Interferenzerscheinung, die die NEWTON'schen Ringe hervorbringt.

---

1) PLACIDUS HEINRICH, GILLERT Ann. 24, pag. 228. 1807.

2) SCHUMACHER, POHRT, MORITZ, Mémoires de l'Academie de St. Pétersbourg IV, pag. 297. 1850.

3) PLÜCKER und GEISSLER, POGG. Ann. 86, pag. 238. 1852.

4) FIZEAU, Ann. de chim. et de phys. IV sér. Bd. 2, pag. 143. 1864; 8, pag. 335. 1866; POGG. Ann. 123, pag. 515. 1864; 128, pag. 571. 1866.

Die zu untersuchende Substanz, welche etwa 10 *mm* lang ist und zwei polirte Endflächen besitzt, von denen die eine schwach gekrümmt ist, ruht auf dem Tisch eines Dreifusses, dessen Füsse aus drei Schrauben bestehen, die den Tisch nahe am Umfange durchsetzen und in stumpfen Spitzen nach oben und unten endigen. Auf den oberen Spitzen ruht eine ebene Glasplatte, deren Abstand von der oberen schwach gekrümmten Fläche der Substanz durch die Schrauben regulirt wird. Beleuchtet man dieses System mit monochromatischem Licht, z. B. einer Natronflamme, so zeigen sich in Folge der Interferenz, welche die an der unteren Fläche der Glasplatte und der oberen Fläche der Substanz reflektirten Strahlen mit einander bilden, die NEWTON'schen hellen und dunklen Ringe. Der Gangunterschied zwischen zwei aufeinanderfolgenden dunklen Ringen beträgt die halbe Wellenlänge der angewandten Lichtart, für Natronlicht ist diese $\frac{\lambda}{2} = 0{\cdot}0002944$ *mm*. Tritt eine gegenseitige Verschiebung der Flächen ein, an denen die Interferenz auftritt, so folgt das System der Interferenzcurven dieser Verschiebung. Wird z. B. der Abstand der beiden Flächen an einer Stelle, an der Dunkelheit herrscht, um $\frac{\lambda}{4}$ des benutzten Lichtes geändert, so wird jetzt diese Stelle hell erscheinen. Hat man daher auf der Glasplatte eine Marke angebracht, so werden an dieser Marke, wenn der Abstand von Substanz und Glasplatte sich continuirlich ändert, die dunklen und hellen Ringe langsam vorbeiwandern, und man weiss, dass für jeden Doppelring (hellen und dunklen Ring), welcher vorbeigewandert ist, die Entfernung von Glasplatte und Substanz sich um 0·0002944 geändert hat. Da man aber noch den zehnten Theil des Abstandes zweier dunkler Ringe von einander bestimmen kann, so ist es möglich, noch eine Entfernungsänderung von 0·00002944 *mm* zu messen.

Der erwähnte Dreifuss mit Substanz und Glasplatte wird in einen Raum von constanter Temperatur gebracht und die Lage der NEWTON'schen Ringe bestimmt; hierzu dienten bei FIZEAU 10, bei BENOIT[1]) 25 Fixpunkte, die auf der Glasplatte angebracht waren. Erfährt dann der Apparat eine Temperaturerhöhung, so wird die Dicke der Luftschicht zwischen der Substanz und der Glasplatte sich ändern und damit eine Verschiebung der Ringe eintreten. Durch die Ausdehnung der Schrauben des Metalldreifusses wird die Dicke der Luftschicht vergrössert, durch die Ausdehnung der Substanz wird diese Dicke verkleinert. Dehnt sich die Substanz stärker als das Metall aus, so wird mit wachsender Temperatur die Dicke der Luftschicht geringer und die NEWTON-schen Ringe werden dann, wenn die obere Fläche der Substanz schwach convex ist, nach aussen wandern. Man erhält also durch die Beobachtung die Differenz der Ausdehnung der Metallschrauben und der Substanz.

Hat man beobachtet, dass f dunkle Ringe an der Marke vorbeigewandert sind, so ist $f\cdot\frac{\lambda}{2}$ die scheinbare Ausdehnung der Substanz für das Temperaturintervall von 0 bis τ°. Ist daher

l die Länge der Substanz bei 0°,
e „ Dicke „ Luftschicht „ 0°,
E „ wirksame Schraubenlänge bei 0°, also $E = e + l$,
α der lineare Ausdehnungscoëfficient der Substanz,
β „ „ „ „ Schrauben,

[1]) BENOIT, Travaux et Mémoires du Bureau international des Poids et des Mésures. I. 1881. In dieser Arbeit ist eine genaue Beschreibung der FIZEAU'schen Methode mitgetheilt.

so ist die Länge der Substanz bei $\tau^\circ = l(1 + \alpha \cdot \tau)$
„ „ „ Schrauben „ „ $= E(1 + \beta\tau)$
„ Dicke „ Luftschicht „ „ $= E(1 + \beta\tau) - l(1 + \alpha\tau)$.

Die Aenderung, welche die Dicke der Luftschicht durch die Temperaturerhöhung von 0 auf τ° erfahren hat, ist daher

$$f \cdot \frac{\lambda}{2} = E \cdot \beta\tau - l \cdot \alpha \cdot \tau.$$

Um den Ausdehnungscoëfficienten β der Schrauben zu bestimmen, nimmt man die Substanz von dem Tische des Dreifusses fort und bringt die Interferenz durch die Reflexion an der unteren Seite der Glasplatte und der polirten oberen Seite des Tischchens hervor und beobachtet bei einer bestimmten Temperaturdifferenz die Verschiebung der dunklen Ringe.

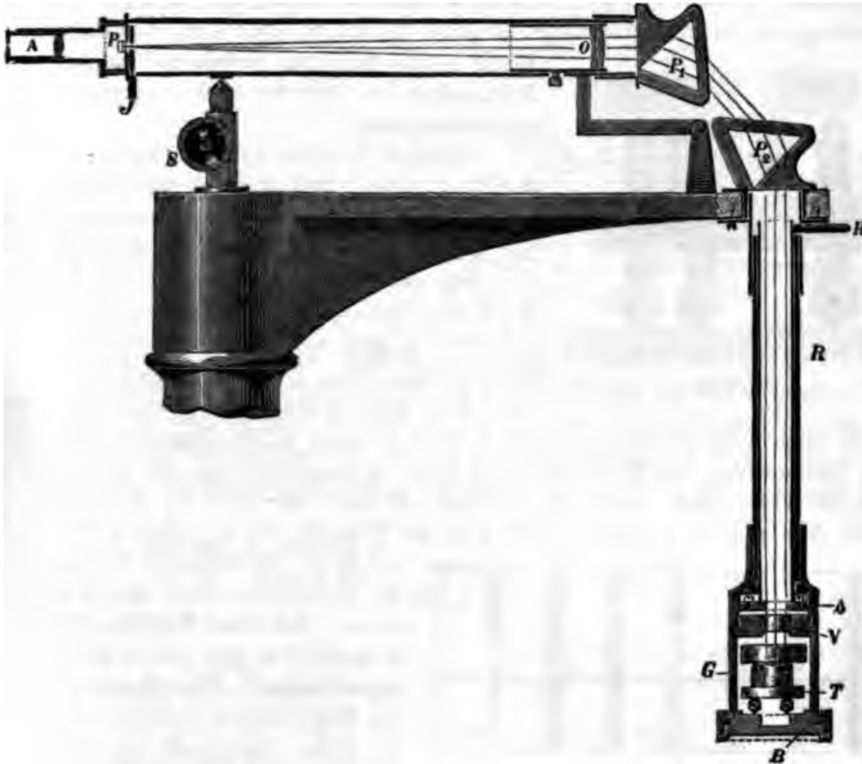
5) Verbesserung der Fizeau'schen Methode durch Abbe.

Die Versuchsmethode von Fizeau hat durch Abbe[1]) eine Abänderung erfahren, welche mehrere Vortheile gegenüber der Fizeau'schen Methode besitzt. Es ist bei der Fizeau'schen Methode nothwendig, die Zahl der vorbeiwandernden Ringe zu zählen. Da die Dauer der Temperaturerhöhung mehrere Stunden in Anspruch nehmen kann, ist dies mühsam; nach der Abbe'schen Methode wird die ganze Zahl der vorbeigewanderten Interferenzstreifen berechnet und nur die Bruchtheile werden beobachtet. Es genügt hierzu am Anfange und am Ende der Beobachtung, wenn keine Temperaturänderung mehr eintritt, die Stellung der Interferenzstreifen gegenüber einer Marke zu bestimmen. Die Bestimmung dieser Stellung geschieht mikrometrisch und liefert so eine grössere Genauigkeit. Ferner benutzt Abbe spectroskopisch zerlegtes Licht, welches gegenüber dem Flammenlicht den Vorzug grösserer Monochromasie besitzt, und endlich wendet Abbe nicht die Newton'schen Ringe, sondern geradlinige äquidistante Interferenzlinien an, gegenüber denen sich die Stellung einer Marke sehr genau bestimmen lässt. Zur Erzeugung dieser Interferenzen wird die zu untersuchende Substanz, die etwa 10 *mm* Länge besitzt, an einem Ende eben abgeschliffen und auf das Tischchen so gelegt, dass die ebene Endfläche nach oben kommt. Auf die drei Schraubenspitzen des Dreifusses wird eine schwach keilförmige Glasplatte gelegt, die auf ihrer unteren Seite ein kleines Silberscheibchen als Marke trägt. Die Luftschicht zwischen der oberen Fläche der Substanz und der unteren Fläche der Glasplatte wird so regulirt, dass sie schwach keilförmig ist; hierdurch entstehen parallele äquidistante Interferenzstreifen, deren Lage gegenüber dem Silberschichtchen bestimmbar ist. Da die Glasplatte selbst keilförmig ist, wird das an der oberen Fläche dieser Platte reflektirte Licht seitlich abgelenkt und dadurch unschädlich.

In den Fig. 501 und 502 ist die Einrichtung des Apparates von Abbe, speciell der Strahlengang, skizzirt. Das Fernrohr mit dem Objectiv O ist um eine horizontale Axe drehbar und kann durch die Schraube S gehoben und gesenkt werden. Das Fernrohr dient nicht nur zur Beobachtung, sondern auch zur Beleuchtung des Interferenzapparates. Deshalb ist in der vorderen Brennebene des Fernrohrobjectivs O ein total reflektirendes Prisma p angebracht, welches von der seitlich befestigten Geissler'schen Röhre, Fig. 502, Licht empfängt.

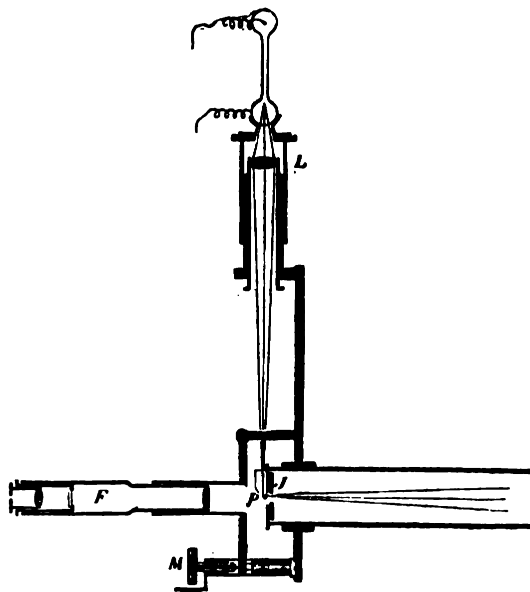
[1]) Weidmann, Wied. Ann. 38, pag. 453. 1889. — Pulfrich, Zeitschr. f. Instrk. 1893. Diese Abhandlung giebt die definitive Anordnung des Apparates und eine detaillirte Beschreibung der Abbe'schen Methode.

Durch die Beleuchtungslinie L wird ein reelles Bild des kleinen Querschnittes der GEISSLER'sche Röhre mit longitudinaler Durchsicht auf das Reflexionsprisma p



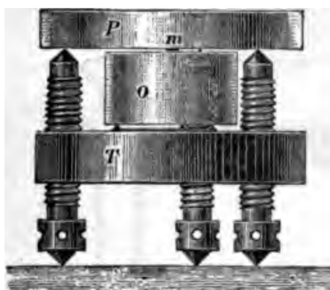
(Ph. 501.)

entworfen. Nachdem die Lichtstrahlen von p in das Fernrohr hineinreflektirt sind, werden sie durch das Objectiv O parallel gemacht und passiren dann zwei Flintglasprismen P_1 und P_2 mit horizontalen brechenden Kanten. Durch diese Prismen werden die Strahlen mittlerer Brechbarkeit um 90° nach unten abgelenkt. Da die Ablenkung für rothe Strahlen geringer, für blaue Strahlen grösser als 90° ist, kann man durch Heben oder Senken des Fernrohrs mittelst der Schraube S bewirken, dass die verschieden gefärbten homogenen Strahlenbündel das Prisma P_2 in vertikaler Richtung verlassen. Diese Strahlen durchsetzen dann eine Porcellanröhre R und gelangen in ein Messinggehäuse G, in welchem sich das schon beschriebene Tisch-



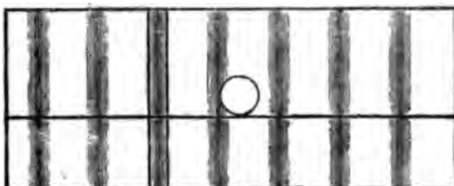
(Ph. 502.)

chen T mit Körper und Glasplatte zur Hervorbringung der Interferenzstreifen befindet. Dieses Tischchen mit Körper und Glasplatte ist in Fig. 503 besonders abgebildet; m stellt das oben erwähnte Silberscheibchen dar. Die von dem Interferenzapparat normal reflektirten Strahlen kehren auf dem bereits zurückgelegten Wege in das Fernrohr zurück und zeigen in der Focalebene des Objectivs O die angegebene Interferenzerscheinung.



(Ph. 503.)

Diese Interferenzerscheinung besteht aus äquidistanten hellen und dunklen Streifen, die bei richtiger Einstellung von oben nach unten verlaufen. Ein helles, rundes Scheibchen, durch die Reflexion von dem erwähnten, an der Glasplatte des Interferenzapparates befindlichen Silberscheibchen hervorgebracht, sieht man zwischen den Interferenzstreifen (Fig. 504). Die Lage dieses Scheibchens gegenüber den Streifen wird durch eine Mikrometervorrichtung gemessen. Diese besteht aus dem kleinen Fernrohr F (Fig. 502) mit Doppelfäden zur Einstellung und einer Messschraube M, die eine Trommel mit 100 Thln. trägt. Durch die Schraube M kann das Fernrohr F um eine vertikale Axe gedreht werden. Dreht man die Schraube M, so wandert der Doppelfaden in horizontaler Richtung über die Interferenzstreifen und das Scheibchen. Aus den Ablesungen an der Trommeltheilung erhält man bei den verschiedenen Einstellungen sowohl die Streifenbreite als auch den Abstand des Silberscheibchens von dem nächst gelegenen Interferenzstreifen, diesen Abstand ausgedrückt in Bruchtheilen der Streifenbreite.


(Ph. 504.)

Ohne noch näher auf die Einrichtung des Apparates einzugehen, möge nur noch gezeigt werden, wie sich aus der Beobachtung der Lage des Scheibchens bei zwei verschiedenen Wellenlängen die Zahl der für eine bestimmte Temperaturänderung an der Marke vorbeigewanderten Streifen berechnen lässt.

Allgemein ist die Dicke der keilförmigen Luftschicht an einer Stelle, wo ein dunkler Interferenzstreifen sich befindet, gleich $m \cdot \frac{\lambda}{2}$, wo m eine ganze Zahl bedeutet; der benachbarte Streifen entspricht demnach einer Dicke von $(m \pm 1)\frac{\lambda}{2}$. Für die Mitte eines hellen Streifens ist daher die Dicke der Luftschicht $(m \pm \frac{1}{2})\frac{\lambda}{2}$.

Bestimmt man daher die Stellung des Silberscheibchens als Abstand desselben von der Mitte des zunächst angrenzenden hellen Streifens nach der Seite der grösseren Dicke der Luftschicht hin, so ist die Dicke der Luftschicht unterhalb der Mitte des Scheibchens gleich

$$d = \left(m + \frac{1}{2} + a\right)\frac{\lambda}{2},$$

wo a in Bruchtheilen des Abstandes zweier hellen Streifen ausgedrückt ist.

Angenommen, man habe bei den Temperaturen t und T diese Bestimmungen für die beiden Wellenlängen λ_1 und λ_2 ausgeführt, so hat man

$$\text{für } t; \quad d = \left(m_1 + \frac{1}{2} + a_1\right)\frac{\lambda_1}{2} = \left(m_2 + \frac{1}{2} + a_2\right)\frac{\lambda_2}{2},$$

$$\text{für } T; \quad D = \left(M_1 + \frac{1}{2} + A_1\right)\frac{\lambda_1}{2} = \left(M_2 + \frac{1}{2} + A_2\right)\frac{\lambda_2}{2}.$$

Daher

$$\Delta = D - d = (M_1 - m_1 + A_1 - a_1)\frac{\lambda_1}{2} = (M_2 - m_2 + A_2 - a_2)\frac{\lambda_2}{2}$$

oder wenn

$$M_1 - m_1 = n_1;\quad M_2 - m_2 = n_2;\quad \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \mu$$
$$A_1 - a_1 = \alpha_1;\quad A_2 - a_2 = \alpha_2;$$

gesetzt wird

$$\Delta = (n_1 + \alpha_1)\frac{\lambda_1}{2} = (n_2 + \alpha_2)\frac{\lambda_2}{2}.$$

Die letzte Gleichung liefert

$$n_1 \cdot \mu - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1 \cdot \mu = c.$$

Da α_2 und α_1 echte Brüche sind, so ist auch c ein echter Bruch, wenn μ ein solcher ist. Die letzte Gleichung ist als diophantische zu behandeln und es sind die ganzzahligen Werthe von n_1 und n_2 zu bestimmen, welche derselben genügen; hierbei ist zu beachten, dass in Folge von kleinen Beobachtungsfehlern der Grössen a_1, a_2 ... der Werth von c nur bis auf $\pm$ 0·04 genau bestimmt ist[1]).

Als Beispiel mögen die Beobachtungen am Quarz dienen, welcher senkrecht zur Axe geschnitten war und nahezu 10 *mm* dick war; es wurde Natriumlicht $\lambda_1 = 0{\cdot}0005892$ *mm*, und Lithiumlicht $\lambda_2 = 0{\cdot}0006702$ *mm* benutzt. Die Resultate waren:

$t = 0$ $\quad a_1 = 0{\cdot}25 \quad a_2 = 0{\cdot}36$
$T = 99{\cdot}97 \quad A_1 = 0{\cdot}76 \quad A_2 = 0{\cdot}69$ } daher $\alpha_1 = 0{\cdot}51$; $\alpha_2 = 0{\cdot}33$; $\mu = 0{\cdot}8787$.

Hiermit wird

$$n_1\mu - n_2 = \alpha_2 - \alpha_1 \cdot \mu = 0{\cdot}33 - 0{\cdot}51 \times 0{\cdot}88 = -0{\cdot}12.$$

Für n_1 ergeben sich die Werthe

1, 9, 17, 26, 34 . . .

Welcher dieser Werthe n_1 gültig ist, ergiebt sich aus der Kenntniss der ungefähren Ausdehnung der Substanz. Der Ausdehnungscoëfficient der Quarzes $\perp$ zur Axe ist rund $8{\cdot}10^{-6}$, der Ausdehnungscoëfficient des Stahles ist $10{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$. Die Differenz beider Ausdehnungen ist die berechnete Grösse. Nimmt man für beide Substanzen eine Länge von 10 *mm* bei 0°, so ist die Längendifferenz bei 100° gleich $10 \cdot (10{\cdot}8 - 8)10^{-6} \cdot 100 = 2{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$. Dieser Werth ist kleiner als $10 \cdot \frac{\lambda_1}{2} = 2{\cdot}946 \cdot 10^{-3}$ und gröser als $\frac{\lambda_1}{2} = 0{\cdot}2946 \cdot 10^{-3}$; folglich ist $n_1 = 9$.

Damit erhält man

$$n_2 = n_1 \cdot \mu - c = 7{\cdot}91 + 0{\cdot}12 = 8$$

$$\Delta = (n_1 + \alpha_1)\frac{\lambda_1}{2} = 9{\cdot}51\,\frac{\lambda_1}{2} = 9{\cdot}51 \cdot \mu \cdot \frac{\lambda_2}{2} = 8{\cdot}36\,\frac{\lambda_2}{2}.$$

Es wurde für Δ beobachtet

$$\Delta = 9{\cdot}51 \cdot \frac{\lambda_1}{2} \quad \text{und} \quad 8{\cdot}33\,\frac{\lambda_2}{2}.$$

Man hat daher im Mittel

$$\Delta = f \cdot \frac{\lambda_1}{2} = 9{\cdot}50 \cdot \frac{\lambda_1}{2}.$$

Sobald $f\frac{\lambda}{2}$ bekannt ist, erhält man aus der früher angegebenen Gleichung

$$f \cdot \frac{\lambda}{2} = E \cdot \beta \cdot \tau - l \cdot \alpha \cdot \tau$$

[1]) Vergl. WEIDMANN, WIED. Ann. 38, pag. 474. 1889. Die Fehlerbestimmung gilt für die Beobachtungen WEIDMANN's und für das oben angegebene Beispiel.

die gesuchte Grösse α, den linearen Ausdehnungscoëfficienten der untersuchten Substanz[1]).

In der folgenden Tabelle sind die Werthe mitgetheilt, welche FIZEAU[2]) erhalten hat. Die erste Reihe giebt den wahren, linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40° an, die zweite die Aenderung desselben für 1° Temperaturerhöhung, die dritte den mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100°, multiplicirt mit 100.

Wird der wahre Ausdehnungscoëfficient durch

$$\alpha = a + 2b \cdot t$$

dargestellt, so liefert

die erste Reihe α_{40},

„ zweite „ $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$,

„ dritte „ $(a + b \cdot 100) \cdot 100$.

Ausdehnung fester Körper nach FIZEAU.

Substanzen	Linearer Ausdehnungscoëfficient bei 40° α_{40}	Aenderung für 1° $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$	Mittlerer linearer Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 100° multiplicirt mit 100. $100 \cdot \beta_{0 \cdot 100} = (a + b \cdot 100) 100$
Diamant	0·00000118	$1{\cdot}44 \cdot 10^{-9}$	0·000132
Gaskohle	00540	1·10	0551
Graphit von Bantongol	00786	1·01	0796
Anthracit von Pennsylvanien	02078	— 8·15	1996
Steinkohle von Charleroy	02782	2·95	2811
Paraffin von Rangoon, bei 56° schmelzend	27854	99·26	
Silicium, geschmolzen	00763	1·69	0780
Selen, „	03680	11·15	3792
Tellur, „	01675	5·75	1732
Arsen, sublimirt	00559	4·32	0602
Osmium, halb geschmolzen	00657	2·18	0679
Ruthenium, halb geschmolzen	00963	2·81	0991
Palladium, geschmiedet, angelassen	01176	1·32	1189
Rhodium, halb geschmolzen	00850	0·81	0858
Iridium, geschmolzen	00700	0·79	0708
Platin, geschmolzen	00899	0·78	0907

[1]) Es ist an der Grösse f noch eine Correction anzubringen, weil die Luft bei verschiedenen Beobachtungstemperaturen verschiedene Brechungsexponenten besitzt. Mit wachsender Temperatur nimmt der Brechungsindex der Luft ab, in Folge dessen wächst die Wellenlänge. Wenn deshalb durch eine Temperatursteigerung eine Annäherung der beiden Flächen, die den Abstand e hatten, eintritt, so wird diese Annäherung durch die Wirkung der Aenderung des Brechungsindex der Luft noch vermehrt erscheinen, da die Verminderung des Brechungsexponenten immer wie eine Verkleinerung des Abstandes wirkt. Bezeichnet man mit e den Abstand der beiden Flächen, welche die Interferenz bewirken, mit n den Brechungsindex der Luft bei der niedrigeren, mit n' bei der höheren Temperatur, so ist, wenn F die Zahl der Interferenzstreifen bezeichnet, die vorbeigewandert wären, wenn die Luftschicht keine Temperaturänderung erlitten hätte,

$$F = f \mp \frac{2e}{\lambda}(n - n').$$

Das negative Vorzeichen gilt, wenn e mit wachsender Temperatur abnimmt.

[2]) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 26. 1869.

Substanzen	Linearer Ausdehnungscoëfficient bei 40° α_{40}	Aenderung für 1° $\frac{d\alpha}{dt} = 2b$	Mittlerer linearer Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und 100° multiplicirt mit 100. $100 \cdot \beta_{0\cdot 100} = (a + b \cdot 100) 100$
ridium [1])	0·00000884	0·76 · 10⁻⁹	0·000892
;eschmolzen	01443	0·83	1451
geschmolzen	01921	1·47	1936
{ gediegenes	01690	1·88	1708
{ künstliches	01678	2·05	1698
;[2])	01859	1·96	1879
[3])	01782	2·04	1802
)	01279	0·71	1286
)	01236	0·80	1244
weich	01210	1·85	1228
. . . .	01188	2·05	1208
:isen	01095	1·75	1113
al, französisch gehärtet . . .	01322	3·99	1362
al, französich angelassen . . .	01101	1·24	1113
al, englisch angelassen . . .	01095	1·52	1110
:n, graues	01061	1·37	1075
on Mallacca [5])	02234	3·51	2269
geschmolzen	04170	42·38	4594
schmolzen	02914	2·39	2948
n, geschmolzen	03021	11·41	3185
:stillirtes [5])	02918	— 1·27	2905
n, destillirtes [5])	03069	3·26	3102
um, geschmolzen	02313	3·29	2336
um, geschmolzen	02694	6·84	2762

. VOIGT[6]) hat den Ausdehnungscoëfficienten einer Reihe von Metallen in ihe von 30° bestimmt und auch für die meisten Metalle die Abhängigkeit :r Temperatur. Es wurde bei diesen Versuchen besonderes Gewicht auf :inheit der Metalle gelegt. Die Resultate sind durch die Formel

$$\alpha_t = [a + b(t - 30)]\, 10^{-6}$$

tellt, bei der α_t den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei der Temperatur t lt. Es wurde erhalten

:tall	a	b	Bemerkungen [7])
ium .	23·06	0·61	Zusammensetzung ist 97·53 Al; 1·33 Fe; 101 Si; 0·17 C.
. . .	17·75	0·0503	enthielt 88 Kupfer, 12 Zinn.
m . .	24·7		Die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht bestimmt; dasselbe gilt von den späteren angegebenen Metallen, Zink und Zinn.

Iridium = 0·1, Platin = 0·9.
Kupfer = 71·5; Zink 27·7; Zinn 0·3; Blei 0·5.
Kupfer 86·3; Zink 4·0; Zinn 9·7.
Durch Wasserstoff reducirt und comprimirt.
Comprimirtes Pulver.
W. VOIGT, WIED. Ann. 49, pag. 702. 1893.
Die Bemerkungen sind entnommen aus VOIGT's Abhandlung, WIED. Ann. 48, pag. 675. Von dem gleichen Material, von dem die oben angegebenen Ausdehnungscoëfficienten ersind, hat VOIGT mehrere sonstige physikalische Eigenschaften bestimmt, z. B. Elasticitätsenten, specifische Wärme etc.

Metall	*a*	*b*	Bemerkungen
Eisen . . .	11·58	0·048	
Gold . . .	14·14	0·0239	
Kupfer . . .	17·09	0·0404	
Magnesium . .	26·05	0·064	
Nickel . . .	13·15	0·0413	
Silber . . .	19·25	0·043	
Stahl . . .	11·47	0·0519	
Wismuth . .	13·67	0·052	
Zink	25·1		Das Material ist gewöhnliches Zink; chemisch reines Zink war unbrauchbar, weil porös und brüchig.
Zinn	22·2		

CHATELLIER[1]) hat die Ausdehnung der Metalle bis zu hohen Temperaturen nach einer photographischen Methode verfolgt. Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der Resultate gegeben; die Tabelle erhält den mittleren linearen Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 40° (nach FIZEAU) und zwischen 0 und ϑ°, ferner die Temperatur ϑ.

Metall	$\alpha_{0,40}$	$\alpha_{0,\vartheta}$	ϑ	Metall	$\alpha_{0,40}$	$\alpha_{0,\vartheta}$	ϑ
	0·0000	0·0000			0·0000	0·0000	
Weiches Eisen . .	120	14[illegible]	1000°	Bronce mit 30% „ .	—	295	700°
Harter Stahl . . .	110	140	„	„ „ 10% Al .	—	230	900°
Graues Gusseisen .	106	175	„	Aluminium . . .	231	315	600°
Stahl mit 14% Mn .	—	245	„	Silber	192	205	900°
Kupfer	170	200	„	77% Ag, 23% Cu .	—	180	800°
Messing	186	225	700°	Nickel	127	182	1000°
Bronce mit 10% Sn .	—	220	900°	Platin	090	113	„
„ „ 20% „ .	—	270	800°	Platin mit Iridium .	088	105	„

Es wächst, wie aus der Tabelle hervorgeht, der Ausdehnungscoëfficient bei allen Metallen mit wachsender Temperatur.

6) Einfluss der Spannung auf den Ausdehnungscoëfficienten.

DAHLANDER[2]) hat den Ausdehnungscoëfficienten von Metalldrähten bei verschiedenen Spannungen zu bestimmen gesucht und gezeigt, dass die Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Spannung wachsen. Die Versuche, welche sich auf die Metalle Kupfer, Messing, Neusilber, Eisen und Stahl bezogen, wurden mit einem ähnlichen Apparate, wie jenem von LA PLACE benutzten, ausgeführt. Die Ausdehnung bewirkte die Drehung eines festen Stabes; diese wurde mittelst der POGGENDORFF'schen Spiegelablesung, welche für diesen Zweck zuerst von J. MÜLLER[3]) benutzt war, bestimmt.

Für Messing und Neusilber wurden folgende Werthe erhalten.

Messingdraht 0·705 *mm* Durchmesser		Neusilberdraht 0·614 *mm* Durchmesser	
Spannung in Kilogramm	Mittlerer linearer Ausdehnungs-coëfficient zwischen 15 u. 100°	Spannung in Kilogramm	Mittlerer linearer Ausdehnungs-coëfficient zwischen 15 u. 1000°
0·732	0·000018579	1·250	0·000017011
1·420	18646	3·750	17311
1·917	18836	5·000	17395
2·396	18889	6·250	17452
2·875	18986	7·500	17913
3·835	19107		
4·732	19144		
6·250	19255		

1) CHATELLIER, Compt. rend. 108, pag. 1096. 1889. Beibl. 13. pag. 644. 1889.

2) DAHLANDER, Pogg. Ann. 145, pag. 147. 1872.

3) J. MÜLLER, Pogg. Ann. 140, pag. 672. 1868.

Der Ausdehnungscoëfficient wächst nach diesen Versuchen bei einer Spannung von 7 *kg* um 4 bis 5%. DAHLANDER zeigt nun, dass dieser Zuwachs im Wesentlichen durch die Aenderung des Elasticitätscoëfficienten mit der Temperatur bedingt wird.

Wird der Ausdehnungscoëfficient des Drahtes ohne Belastung mit α bezeichnet, so ist, wenn l die Länge des Drahtes bei der Temperatur t, l' die Länge desselben bei der Temperatur t' ist,

$$l' = l\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}.$$

Wird der Draht bei der Temperatur t' durch das Gewicht P gespannt, so ist die Verlängerung f', welche der Draht erfährt,

$$f' = \frac{1}{E_{t'}}\cdot\frac{P\cdot l'}{a} = \frac{1}{E_{t'}}\cdot\frac{P\cdot l}{a}\cdot\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t},$$

wo E_t' den Elasticitätscoëfficienten bei der Temperatur t' und a den Querschnitt des Drahtes bezeichnet. Die Länge des Stabes bei der Temperatur t' ist daher

$$L = l' + f' = l\left(1 + \frac{1}{E_{t'}}\cdot\frac{P}{a}\right)\frac{1+\alpha t'}{1+\alpha t}. \tag{1}$$

Wird der Draht von der Länge l bei der Temperatur t durch das Gewicht P gespannt, so ist die eintretende Verlängerung f

$$f = \frac{1}{E_t}\cdot\frac{P\cdot l}{a}.$$

Durch die Temperaturerhöhung von t auf t' wird jetzt die Länge $(l+f)$ in L' vergrössert, welche durch den Ausdehnungscoëfficienten α' bestimmt ist.

$$L' = (l+f)\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha' t} = l\left(1 + \frac{1}{E_t}\cdot\frac{P}{a}\right)\frac{1+\alpha' t'}{1+\alpha' t}. \tag{2}$$

Es ist hierbei auf die kleine Aenderung, die der Querschnitt a durch die Erwärmung erfährt, keine Rücksicht genommen. Der Ausdehnungscoëfficient α' bezieht sich dann auf die thermische Ausdehnung bei der Spannung P. Wenn man annehmen darf, dass $L = L'$ ist, d. h. dass es gleichgültig ist, ob während der Ausdehnung oder erst nach der Ausdehnung in demselben Temperatur-Intervall die Spannung P wirksam ist, so erhält man aus den Gleichungen 1) und 2) eine Beziehung der Ausdehnungscoëfficienten α und α'.

Es ergiebt sich

$$\left(1 + \frac{1}{E_t}\frac{P}{a}\right)[1 + \alpha'(t'-t)] = \left(1 + \frac{1}{E_{t'}}\frac{P}{a}\right)[1 + \alpha(t'-t)]$$

und daraus, indem man höhere Potenzen von $\alpha(t'-t)$ und von $\frac{1}{E_t}\cdot\frac{P}{a}$ unberücksichtigt lässt

$$\alpha' - \alpha = \frac{P}{a(t'-t)}\cdot\left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right).$$

DAHLANDER hat nun die Differenz der Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Belastungen nach der Gleichung

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P_2 - P_1}{a(t'-t)}\left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right) \tag{3}$$

berechnet, indem er für die Aenderung der Elasticitätscoëfficienten die Resultate benutzte, welche von KOHLRAUSCH und LOOMIS[1]) erhalten waren.

Die Vergleichung ergab hinreichend gut übereinstimmende Werthe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

[1]) KOHLRAUSCH und LOOMIS, POGG. Ann. 141, pag. 481. 1871.

Um eine genauere Kenntniss über den Einfluss der verschiedenen B
theile zu erhalten, wurden die Ausdehnungscoëfficienten nach der Formel

$$\alpha = a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 \ldots$$

berechnet[1]; hier bedeuten $a_1, a_2, a_3 \ldots$ die Gewichtsmengen der eir Bestandtheile, die in dem Glase vorhanden sind; die Werthe $x_1, x_2 \ldots$ aus den Beobachtungen berechnet. Man erhielt:

	$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$		$x \cdot 10^{-7}$
Na_2O	10·0	BaO	3·0	P_2O_5	2·0
K_2O	8·5	PbO	3·0	ZnO	1·8
CaO	5·0	As_2O_5	2·0	SiO_2	0·8
Al_2O_3	5·0	Li_2O	2·0	B_2O_3	0·1
				MgO	0·1

Die mit diesen Werthen berechneten Resultate sind in der letzten V reihe der obigen Tabelle angegeben. Aus den Werthen für x ergiebt sic die Alkalien Na_2O und K_2O grosse Ausdehnungscoëfficienten bewirken, d B_2O_3 einen kleinen Ausdehnungscoëfficienten des Glases herbeiführt.] Werth von x für B_2O_3 beträchtlich kleiner als für P_2O_5 und SiO_2 haben Boratgläser im Allgemeinen einen kleineren Ausdehnungscoëfficien Phosphat- und Silicat-Gläser.

8) Ausdehnung des Kautschuks.

Ein abnormes Verhalten zeigt der Kautschuk. Erwärmt man ein eines gedehnten Kautschukstabes oder -Rohres, so wird dasselbe nicht sondern kürzer. Sehr deutlich lässt sich dies wahrnehmen, wenn man WEINHOLD[2]) einen langen Kautschukschlauch aufhängt, denselben auf m die dreifache Länge durch Gewichte dehnt und dann einen kräftigen] strom durch den Schlauch hindurchgehen lässt. Der Schlauch zieht sicl so stark zusammen, dass die spannenden Gewichte um eine sehr deutlich bare Strecke gehoben werden.

Nachdem schon lange dies abnorme Verhalten des Kautschuks b war[3]), ist in neuerer Zeit durch BJERKÉN[4]) gezeigt, dass auch schon bei] Dehnungen ein negativer thermischer Ausdehnungscoëfficient auftritt] folgenden Tabelle bezeichnet L_0 die Länge des unbelasteten Kautschuks, Länge bei der Belastung von $P\,gr$.

Belastung in *gr* P	Länge des Kautschuks in *mm* L	$\frac{L - L_0}{L_0}$	Linearer thermischer Ausdehnungs-coëfficient
0	$33{\cdot}0 = L_0$		
50	36·0	0·1	— 0·00012
200	49·9	0·5	— 0·00032
350	77·3	1·3	— 0·00051

Der Ausdehnungscoëfficient ist, wie man sieht, schon negativ, wei Verlängerung in Folge der Belastung von 50 *gr* nur 0·1 der ursprüng Länge beträgt.

---

[1]) WINKELMANN u. SCHOTT, WIED. Ann. 51, pag. 736. 1894.

[2]) WEINHOLD, Physik. Demonstrationen, pag. 387. Leipzig 1887.

[3]) JOULE, Phil. Trans. 149, pag. 107. 1860.

[4]) BJERKÉN, WIED. Ann. 43, pag. 817. 1891.

Die Volumänderung des Kautschuks mit wachsender Temperatur ist eine normale; d. h. mit wachsender Temperatur wächst das Volumen, wie aus den Versuchen von LEBEDEFF[1]) hervorgeht.

Temperatur	Specifisches Gewicht des nicht gespannten Kautschuks	Temperatur	Specifisches Gewicht des gespannten Kautschuks
11°	0·94500	12·5°	0·94444
16·5°	0·94518	18·5°	0·94057
20°	0·93932	24·5°	0·93680
24·5°	0·93665	30°	0·93351
29·5°	0·93332	35°	0·93004

Trotzdem also beim gespannten Kautschuk der thermische lineare Ausdehnungscoëfficient negativ ist, ist doch der cubische Ausdehnungscoëfficient positiv. Daraus folgt, dass der gespannte Kautschuk sich in thermischer Hinsicht nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält; in der Spannungsrichtung zieht sich der Kautschuk bei Erwärmung zusammen, senkrecht zur Spannungsrichtung dehnt er sich aus.

Geht man von der Gleichung aus, die DAHLANDER entwickelt hat, nämlich (pag. 61)

$$\alpha_2 - \alpha_1 = \frac{P_2 - P_1}{a(t' - t)} \left(\frac{1}{E_{t'}} - \frac{1}{E_t}\right),$$

so ergiebt sich, dass, wenn $P_2 > P_1$ und ebenso $t' > t$ ist, die rechte Seite der Gleichung nur dann positiv ist, wenn der Elasticitätscoëfficient E_t grösser ist als der Coëfficient $E_{t'}$; d. h. wenn der Elasticitätscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt, wird $\alpha_2 > \alpha_1$, oder der thermische Ausdehnungscoëfficient wächst mit wachsendem Druck. Sind aber die beiden Ausdehnungscoëfficienten wie beim Kautschuk negativ, und ist der absolute Werth von α_2 grösser als der von α_1, so wird $\alpha_2 - \alpha_1$ negativ und die obige Gleichung kann nur bestehen, wenn $E_t' > E_t$ ist, wenn also der Elasticitätscoëfficient mit wachsender Temperatur zunimmt.

Diese Zunahme des Elasticitätscoëfficienten des Kautschuks mit wachsender Temperatur glaubt SCHMULEWITSCH[2]) nachgewiesen zu haben. Er untersuchte die Tonhöhe, die ein gespannter Kautschukstrang bei verschiedenen Temperaturen in Folge von Transversalschwingungen gab, und fand, dass die Tonhöhe mit wachsender Temperatur steigt. Würde keine sonstige Aenderung eintreten, so müsste man allerdings aus diesen Versuchen folgern, dass mit wachsender Temperatur die Elasticität zunimmt. Indessen ändert sich mit wachsender Temperatur die Spannung des Kautschukstranges, und zwar nimmt, da der gespannte Kautschuk in Folge der Temperatursteigerung sich zu verkürzen strebt, die Spannung zu, wenn keine Verkürzung eintreten kann; die Spannungszunahme bedingt aber eine Vergrösserung der Schwingungszahl, so dass, wie schon RUSSNER[3]) hervorgehoben hat, die Versuche von SCHMULEWITSCH nicht beweisend sind.

Auch die Versuche von GRAETZ[4]), der durch Torsionsschwingungen eine Zunahme des Elasticitätscoëfficienten mit wachsender Temperatur zu finden glaubte, geben keine Entscheidung. Denn da der gedehnte Kautschuk in der Längs-

[1]) LEBEDEFF, Beibl. 6, pag. 201. 1882.
[2]) SCHMULEWITSCH, POGG. Ann. 144, pag. 280. 1871.
[3]) RUSSNER, CARL's Rep. 18, pag. 206. 1882; WIED. Ann. 43, pag. 533. 1891.
[4]) GRAETZ, WIED. Ann. 43, pag. 354. 1891.

und Querrichtung nicht die gleiche Elasticität besitzt, wie aus Beobachtungen von KUNDT[1]) hervorgeht, der nachwies, dass gespannter Kautschuk Dichroismus zeigt, so lässt sich aus Torsionsschwingungen kein Schluss auf die Elasticität in der Zugrichtung ziehen. Denn die Torsionsschwingungen werden nicht allein durch die Elasticität der Längs-, sondern auch durch die der Querrichtung bedingt, und es ist unbekannt, ob und in welcher Weise sich das Verhältniss der Längendilatation zur Quercontraction beim Kautschuk mit der Temperatur ändert.

EXNER[2]) maass die Schallgeschwindigkeit im Kautschuk bei verschiedenen Temperaturen. Eine Kautschukschnur wurde durch einen Faden gespannt; die Spannung wurde durch Abbrennen des Fadens plötzlich aufgehoben und mit Hilfe eines HIPP'schen Chronoskopes die Zeit gemessen, welche die Contractionswelle brauchte, um bis an das andere Ende der Schnur zu gelangen. Mit zunehmender Temperatur zeigte sich eine Abnahme der Schallgeschwindigkeit und daraus wurde auf eine Abnahme des Elasticitätscoëfficienten geschlossen. Diese Versuche von EXNER geben also das entgegengesetzte Resultat, wie die Versuche von SCHMULEWITSCH und von GRAETZ. Aber auch sie sind nicht entscheidend, weil man nicht weiss, in welcher Weise sich das Verhältniss der specifischen Wärmen des Kautschuks mit wachsender Temperatur verhält.

Eine Entscheidung über die Aenderung des Elasticitätscoëfficienten beim Zuge mit wachsender Temperatur ist von RUSSNER[3]) gegeben. RUSSNER hat die Verlängerung desselben Kautschukstranges durch die gleichen Gewichte bei verschiedener Temperatur gemessen. Da der Kautschuk bei der Belastung eine starke Nachwirkung zeigt, wurde die Verlängerung eine Minute nach der Belastung gemessen und dann von 5 zu 5 Minuten diese Messung wiederholt. Im Folgenden sind einige Beobachtungen wiedergegeben, wobei man sich darauf beschränkt hat, die Verlängerung nach der 1. und 20. Minute anzugeben.

Reiner, roher Kautschuk Länge 980 *mm*; Querschnitt 1·412 *qcm*				Schwarzer vulcanisirter Kautschuk Länge 1005 *mm*; Querschnitt 0·677 *qcm*			
Belastung in *gr*	Zeit in Min.	Temp. 19° Verlänger. in *mm*	Temp. 45° Verlänger. in *mm*	Belastung in *gr*	Zeit in Min.	Temp. 21° Verlänger. in *mm*	Temp. 60·5° Verlänger. in *mm*
20	1	1·97	2·90	10	1	2·35	2·77
	20	2·80	5·25		20	3·10	3·53
40	1	4·85	8·30	20	1	5·57	6·32
	20	6·10	11·07		20	6 50	7·25
60	1	8·11	14·20	30	1	8·36	10·13
	20	9·60	17·50		20	10·02	11·20
80	1	11·60	20·55	40	1	12·60	14·13
	20	13·22	24·05		20	13·70	15·30

Aus diesen Zahlen geht deutlich hervor, dass die Verlängerung durch die gleiche Belastung mit wachsender Temperatur ganz bedeutend wächst, und daraus folgt, dass der Elasticitätscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt.

Die Gleichung von DAHLANDER (pag. 65) kann also für Kautschuk nicht bestehen. Die Voraussetzung, unter der dieselbe abgeleitet ist, trifft für Kautschuk nicht zu; denn es ist für die schliessliche Länge, die der Kautschuk annimmt, nicht gleichgültig, ob er zuerst erwärmt und dann gespannt wird, oder

1) KUNDT, POGG. Ann. 141, pag. 125. 1874.

2) EXNER, Wiener Ber. 69 II, pag. 102. 1874.

3) RUSSNER, l. c.

ob er zuerst gespannt und dann erwärmt wird. Angenommen, der Kautschuk habe bei 0° ohne Belastung die Länge l, durch eine Erwärmung von 0 auf 1° erfahre er die Verlängerung λ, und durch eine Spannung mit dem Gewichte 1 bei der Temperatur 1° die weitere Verlängerung δ_1; seine Gesammtlänge ist dann

$$l + \lambda + \delta_1 = L.$$

Wird dagegen bei der Temperatur 0° der Kautschuk durch das Gewicht 1 gespannt, so sei die Verlängerung δ_0, eine dann folgende Erwärmung auf 1° verkürzt den Kautschuk um λ' und seine Gesammtlänge ist

$$l + \delta_0 - \lambda' = L'.$$

Da $\delta_0 < \delta_1$, so ist auch $L' < L$.

Durch den Nachweis über die Abnahme des Elasticitätscoëfficienten ist auch die Erklärung hinfällig, die SCHMULEWITSCH von der abnormen Wärmeausdehnung des Kautschuks gegeben hat. Hiernach sollte sich der Kautschuk in Wirklichkeit mit wachsender Temperatur wie alle Körper ausdehnen, die gleichzeitige Zunahme des Elasticitätscoëfficienten sollte aber diese Ausdehnung verdecken und eine Zusammenziehung bewirken.

Berücksichtigt man, dass der Kautschuk, sobald er gedehnt ist, sich nach verschiedenen Richtungen verschieden verhält, dass er dann nicht mehr zu den isotropen Körpern gehört, so verliert er seine Ausnahmestellung, wie RUSSNER hervorgehoben hat; denn von den Krystallen ist bekannt, dass sie in verschiedenen Richtungen sich im Allgemeinen verschieden ausdehnen und dass auch in einzelnen Fällen eine Contraction in einer Richtung durch Temperaturerhöhung herbeigeführt wird.

9) Beziehungen zum Atomvolumen.

H. F. WIEBE[1]) hat eine Beziehung aufgestellt zwischen dem Atomvolumen und dem Ausdehnungscoëfficienten der festen Elemente. WIEBE betrachtet den Quotienten aus dem specifischen Gewichte s (bezogen auf Wasser = 1) und aus dem Atomgewicht A als den Raum, der der Masse eines Atomes zukommt. Der Quotient $\alpha : \frac{d}{A}$ stellt dann die Ausdehnung des Atoms, d. h. den auf das Atomvolumen bezogenen Ausdehnungscoëfficienten des Elementes dar. In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Grössen angegeben; der Ausdehnungscoëfficient ist der lineare.

Element	Spec. Gew. s	Atomgew. A	Ausdehn.-coëfficient $\alpha \cdot 10^8$	$\frac{\alpha \cdot A}{s} \cdot 10^6$	Element	Spec. Gew. s	Atomgew. A	Ausdehn.-coëfficient $\alpha \cdot 10^8$	$\frac{\alpha \cdot A}{s} \cdot 10_6$
Al . .	2·56	27·3	2313	247	Ag . .	10·5	107·66	1912	197
Si . . .	2·49	28·0	763	88	Cd . .	8·65	111·6	3069	396
S . . .	2·04	31·98	6413	1005	In . .	7·42	113·4	4170	637
Fe . .	7·8	55·9	1188	85	Sn . .	7·19	117·8	2234	361
Co . .	8·5	58·6	1236	85	Sb . .	6·7	122·0	1152	210
Ni . .	8·8	58·6	1279	85	Te . .	6·25	128·0	1675	343
Cu . .	8·8	63·3	1684	121	Os . .	21·4	198·6	657	61
Zn . .	7·15	64·9	2918	265	Ir . .	21·13	196·7	700	65
As . .	5·67	74·9	559	64	Pt . .	21·15	196·7	899	84
Se . .	4·6	78	3680	624	An . .	19·3	196·2	1443	147
Rn . .	11·3	103·5	963	88	Tl . .	11·86	203·6	3021	519
Rh . .	12·1	104·1	850	73	Pb . .	11·83	206·4	2924	510
Pd . .	11·5	106·2	1176	109	Bi . .	9·82	210·0	1346	288

[1]) H. F. WIEBE, Ber. der chem. Ges. XI, pag. 610. 1878; Beibl. 2, pag. 592. 1878.

Die Werthe von $\frac{\alpha \cdot A}{s}$ zeigen oft einfache Verhältnisse, wenn man die Elemente einer natürlichen Gruppe betrachtet; z. B. $As : Sb : Bi = 1 : 3 : 4$, ferner $Zn : Cd = 2 : 3$.

Ferner hat WIEBE Beziehungen der Ausdehnungscoëfficienten zum Schmelz- und Siedepunkt aufzustellen versucht, auf die wir nicht näher eingehen[1]).

III. Ausdehnung der Krystalle.

1) Versuche von MITSCHERLICH. MITSCHERLICH[2]) zeigte zuerst, dass die Krystalle, die dem regulären System nicht angehören, sich nach verschiedenen Richtungen verschieden ausdehnen. Er hatte »schöne Kalkspathkrystalle bei einer Temperaturverschiedenheit von 3° gemessen und einen gleichbleibenden Unterschied in den Winkeln von 30 Secunden erhalten.« Wenn der Winkel, den zwei Flächen eines Krystalles mit einander bilden, durch eine Temperaturänderung des Krystalls sich ändert, so folgt daraus, dass die Ausdehnung des Krystalles nicht nach allen Richtungen gleichmässig erfolgt ist. Um die Erscheinung genauer zu verfolgen, brachte MITSCHERLICH an seinem Goniometer eine Vorrichtung an, auf der der Krystall befestigt und in erwärmtes Quecksilber so eingetaucht wurde, dass nur die Fläche des Krystalls, die das Bild eines Gegenstandes reflektiren soll, hervorragt. Auf diese Weise erhielt MITSCHERLICH das Resultat, dass der innere Flächenwinkel an einer Kante des Kalkspathrhomboëders, der bei 10° C. 105° 3′ 59·5″ betrug, durch eine Erwärmung von 0 auf 100° C. um 8·34′ kleiner wurde. Bezeichnet man für die Temperaturerhöhung von 0—100° die Ausdehnung in der Richtung der Hauptaxe mit $1 + 100\,\alpha_1$, die Ausdehnung in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe mit $1 + 100\,\alpha_2$, so ergiebt die obige Winkeländerung

$$\frac{1 + 100\,\alpha_1}{1 + 100\,\alpha_2} = 1{\cdot}00342$$

oder, wenn man von höheren Potenzen absieht

$$100\,(\alpha_1 - \alpha_2) = 0{\cdot}00342. \qquad (1)$$

Um die Grössen α_1 und α_2 zu erhalten, bestimmte MITSCHERLICH in Verbindung mit DULONG die cubische Ausdehnung des Kalkspaths und fand für den cubischen Ausdehnungscoëfficienten

$$100\gamma = 0{\cdot}00196. \qquad (2)$$

Denkt man sich einen Würfel von Kalkspath mit der Seite a, bei 0°, so geschnitten, dass die Hauptaxe senkrecht zu zwei Würfelflächen steht, so ist das Volumen[3]) des Würfels bei 100°

$$a^3(1 + 100\gamma) = a^3(1 + 100\alpha_1)(1 + 100\alpha_2)^2,$$

und indem man wieder von höheren Potenzen absieht,

$$100\gamma = 100\alpha_1 + 2\cdot 100\cdot \alpha_2 = 0{\cdot}00196. \qquad (3)$$

Aus (1) und (3) ergiebt sich:

$$100\alpha_1 = 0{\cdot}002930$$
$$100\alpha_2 = -\,0{\cdot}000487.$$

---

[1]) H. F. WIEBE, Ber. der chem. Ges. XII, pag. 788, und 1761. 1879; Beibl. 3. pag. 483. 1879; 4, pag. 270. 1880.

[2]) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 1, pag. 125. 1824; 10, pag. 137. 1827; 41, pag. 213 und 448. 1837.

[3]) Es ist vorausgesetzt, was durch spätere Versuche bewiesen wird, dass die Ausdehnung senkrecht zur Hauptaxe nach allen Richtungen die gleiche ist.

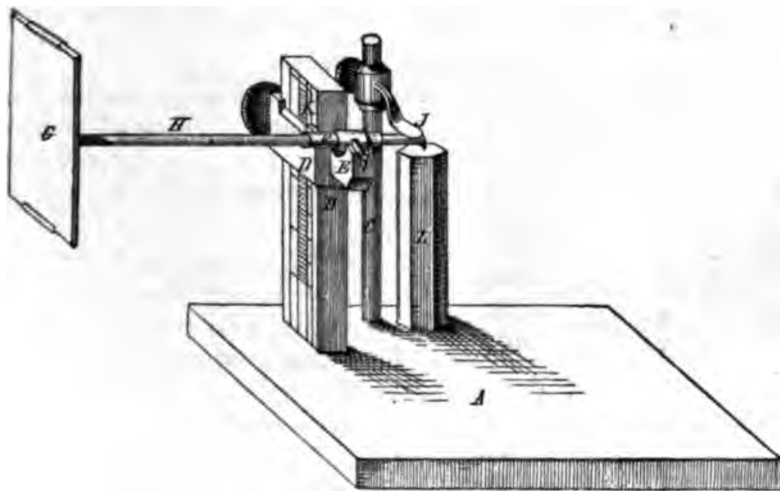
Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Kalkspath bei der Erwärmung in der Richtung seiner Hauptaxe sich ausdehnt, in der Richtung senkrecht zur Hauptaxe sich aber zusammenzieht. Dieses merkwürdige Resultat suchte MITSCHERLICH auf anderen Wegen direkt zu prüfen; er fand dasselbe bestätigt.

MITSCHERLICH dehnte seine Untersuchungen auf verschiedene Krystalle aus und gelangte hierdurch zu folgenden allgemeinen Sätzen:

1) Die Krystalle des regulären Systems dehnen sich nach allen Richtungen gleichmässig aus.

2) Die optisch einaxigen Krystalle, die zum quadratischen und hexagonalen System gehören, dehnen sich in der Richtung der krystallographischen Hauptaxe anders, als in der Richtung der Nebenaxen aus, die auf der Hauptaxe senkrecht stehen; senkrecht zur Hauptaxe ist die Ausdehnung nach allen Richtungen die gleiche.

3) Die optisch zweiaxigen Krystalle dehnen sich nach den Richtungen der drei ungleichen krystallographischen Axen verschieden aus.



(Ph. 505.)

2) Versuche von PFAFF. PFAFF[1] hat eine ausgedehnte Untersuchung der Krystalle durchgeführt, indem er die Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen direkt bestimmte. Der Apparat, dessen sich PFAFF bediente, ist in Fig. 505 abgebildet. Auf einer ebenen eisernen Platte A stehen zwei eiserne Säulen B und C, welche von zwei mit Stellschrauben versehenen Hülsen umgeben sind. Die Hülse D hat einen Fortsatz in E, durch die ein Glasstab H unterstützt wird. Dieser Glasstab trägt an seinem einen Ende den Spiegel G, an dem anderen wird er durch die Feder J auf den Körper L gedrückt, dessen Ausdehnung untersucht werden soll. Da der Glasstab auf E um eine horizontale Axe drehbar ist, so wird eine Ausdehnung des Körpers L den Glasstab H aus der horizontalen Lage in eine geneigte überführen. Die Grösse dieses Neigungswinkels wird mittelst Fernrohr und Scala nach der POGGENDORFF'schen Spiegelmethode gemessen; aus dem Winkel kann man dann, wenn die Dimensionen des Apparates bekannt sind, die Ausdehnung von L berechnen. Der Krystall L und die Säule B wurden durch Schnee und Eis auf 0° und dann durch siedendes Wasser auf 100° gebracht. Die beobachtete Verschiebung giebt die Differenz

[1]) PFAFF, POGG. Ann 104, pag. 171 (1858); 107, pag. 148 (1859).

der Ausdehnung von L und B. Für den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Eisens setzte PFAFF als Mittel aus früheren Beobachtungen 0·0000124.

Die Untersuchungen PFAFF's erstrecken sich auf fünf verschiedene Krystallsysteme; die Resultate, bei denen die Hauptaxe mit c bezeichnet ist, geben den linearen Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100°.

1) Reguläres System. Die Ausdehnung ist nach allen Richtungen gleich.

Granat . . .	0·000008478	Schwefelkies .	0·000010084
Flussspath . .	19504	Bleiglanz . . .	18594
Magneteisen . .	9540	Analcim . . .	9261

2) Quadratisches System.

Die Ausdehnung senkrecht zur Hauptaxe ist unabhängig von der Richtung:

Zinnstein	nach	*a* . . .	0·000004526	Zirkon	nach	*a*	0·000011054
„	„	*c* . . .	4860	„	„	*c*	6264
Vesuvian	„	*a* . . .	9628				
„	„	*c* . . .	7872				

3) Hexagonales System.

Die Ausdehnung senkrecht zur Hauptaxe ist unabhängig von der Richtung:

Beryll	nach	*a* —	0·000000131	Kalkspath	nach	*a* —	0·000003105
„	„	*c* +	0·000001722	„	„	*c* +	0·000026261
Korund	„	*a*	6551	Spatheisenstein	„	*a*	5388
„	„	*c*	6875	„	„	*c*	16133
Turmalin	„	*a*	7732	Apatit	„	*a*	10006
„	„	*c*	9369	„	„	*c*	11254
Quarz	„	*a*	15147				
„	„	*c*	8073				

4) Rhombisches System.

Topas	nach	*a*	0·000008325	Schwerspath	nach	*a*	0·000014311
„	„	*b*	8362	„	„	*b*	22519
„	„	*c*	4723	„	„	*c*	14904
Arragonit	„	*a*	10781	Cölestin	„	*a*	19205
„	„	*b*	15903	„	„	*b*	18513
„	„	*c*	31358	„	„	*c*	14903

5) Monoklines System.

Adular	nach	*a* +	0·000015687	Diopsid	nach	*a*	0·000008125
„	„	*b* —	659	„	„	*b*	16963
„	„	*c* +	2914	„	„	*c* —	1707
Hornblende	„	*a*	8119	Gyps	„	*a*	15589
„	„	*b*	843	„	„	*b*	36278
„	„	*c*	9530	„	„	*c*	2272

PFAFF zieht aus diesen Angaben folgende Schlüsse:

a) Die Krystalle dehnen sich durch die Wärme meist sehr stark aus. Einzelne übertreffen die am meisten sich ausdehnenden Metalle, von denen keines eine so starke lineare Ausdehnung, wie z. B. der Gyps, zeigt.

b) Eine Contraction (negatives Vorzeichen bei den obigen Zahlen) findet nur selten statt und erreicht nie die Grösse der Ausdehnung nach anderen Richtungen. Es tritt desshalb durch die Erwärmung immer eine Volumvergrösserung ein.

c) Die Ausdehnung der Krystalle mit ungleichen Axen ist nach diesen Axen ebenfalls ungleich.

d) Die Grösse der Ausdehnung steht in keinem Verhältniss zur Grösse der Axen eines Krystalles. So ist z. B. beim Schwerspath krystallographisch $a < b < c$, thermisch dagegen $a < c < b$; beim Topas ist krystallographisch $a < c < b$, thermisch $c < a < b$.

e) Isomorphe Körper dehnen sich nicht gleich aus.

f) Das thermische und optische Verhalten der Krystalle steht nicht immer in einer bestimmten Beziehung zu einander. Für die Krystalle des hexagonalen Systems zeigt sich ein constantes Verhältniss in thermischer und optischer Beziehung insofern, als optisch negative Krystalle sich in der Richtung der Hauptaxe stärker ausdehnen als in der Richtung der Nebenaxen, und optisch positive Krystalle das Umgekehrte zeigen. Für das quadratische System gilt aber diese Beziehung nicht. Deshalb bleibt die Frage auch offen, ob alle Krystalle des hexagonalen Systems die erwähnte Eigenschaft besitzen, oder ob das von PFAFF beobachtete Resultat ein zufälliges ist, dem kein allgemeines Gesetz zu Grunde liegt.

3) Versuche von FIZEAU. Die ausgedehntesten Untersuchungen über die Ausdehnung der Krystalle sind von FIZEAU nach der früher angegebenen Methode angestellt. FIZEAU schloss aus den bekannten Erscheinungen über die Fortpflanzung des Lichtes, der Wärme etc. in den Krystallen, dass auch in Bezug auf die Ausdehnung die Krystalle bestimmte Gesetze befolgen müssten.

»Die Modifikationen der physikalischen Eigenschaften je nach den verschiedenen Richtungen befolgen indess eine gewisse Ordnung in Bezug auf die Lage der Krystallflächen und die allgemeine Symmetrie der Krystalle; und diese Ordnung tritt besonders hervor, wenn man gewisse feste Richtungen, die FRESNEL bei der Theorie der Doppelbrechung angewendet hat, in Betracht zieht. Ich meine die drei rechtwinkligen Richtungen, die man Elasticitätsaxen nennt und um welche sich nicht allein alle optischen Erscheinungen der Doppelbrechung ein- und zweiaxiger Krystalle in vollkommener Ordnung gruppiren, sondern auch die hauptsächlichsten Symmetriegesetze der verschiedenen Krystallsysteme, die Beobachtungen über die tönenden Schwingungen krystallisirter Platten, die Entdeckungen SENARMONT's über die Fortpflanzung der Wärme in Krystallen und endlich die Beobachtungen FRESNEL's und MITSCHERLICH's über die ungleiche Ausdehnung mehrerer krystallisirter Körper. Messungen der Ausdehnung an einer grossen Anzahl krystallisirter Körper, die ich weiterhin in dieser Arbeit beibringen werde, stimmen mit diesen an sich schon sehr sicheren Betrachtungen überein, um festzustellen, dass die hauptsächlichsten Phänomene der Ausdehnung der Krystalle von der Lage der Elasticitätsaxen abhängen in demselben Grade, wie die übrigen physikalischen Eigenschaften. Demgemäss muss man annehmen, dass es in einem krystallisirten Körper drei unter sich rechtwinklige Richtungen giebt, nach welchen sich drei Haupt-Ausdehnungen äussern; die eine dieser Richtungen repräsentirt die grösste Linear-Ausdehnung der Substanz, die zweite die kleinste und die dritte eine mittlere. Die combinirten Effekte dieser drei Ausdehnungen sind es, welche zu den mannigfachen Ausdehnungen in anderen Richtungen Anlass geben[1]).«

Es ist zu bemerken, dass bei den Krystallen, die nach verschiedenen Richtungen eine ungleiche Ausdehnung zeigen, für alle Punkte eine seitliche

[1]) FIZEAU, POGG. Ann. 128, pag. 565. 1866; Compt. rend. 62, pag. 1101.

Verschiebung durch die Ausdehnung bewirkt wird; nur für die Punkte, die in den Richtungen der Hauptausdehnungen liegen, tritt eine solche Verschiebung nicht ein. Denkt man sich daher aus einem Krystall eine Kugel geschnitten, und parallel zu den Richtungen der Hauptausdehnungen durch den Mittelpunkt der Kugel ein rechtwinkliges Coordinatensystem gelegt, so werden die Punkte, welche auf den Axen liegen, auch bei der Ausdehnung auf denselben bleiben; wird aber von einem anderen Punkte der Oberfläche vor und nach der Ausdehnung eine Verbindungslinie nach dem Mittelpunkte der Kugel gezogen, so fallen diese beiden Linien nicht zusammen. Man kann daher bei den Krystallen nicht ohne eine bestimmte Einschränkung von einer Ausdehnung nach einer bestimmten aber beliebigen Richtung sprechen, da die Verbindungslinie zweier Punkte je nach der Temperatur des Krystalls in Bezug auf die Axen verschieden orientirt ist. Die zu machende Einschränkung besteht darin, dass die Richtung als die bestimmende anzusehen ist, welche vor der Ausdehnung thatsächlich vorhanden war.

Um die Ausdehnung nach einer bestimmten Richtung als Function der drei Hauptausdehnungen zu erhalten, genügt die Eigenschaft, dass die ebenen Begrenzungsflächen der Krystalle auch bei der Erwärmung eben bleiben[1]).

Seien parallel zu den Hauptausdehnungsrichtungen des Krystalls die drei Coordinatenaxen gelegt, so dass die Moleküle, die auf diesen Axen liegen, bei der Erwärmung stets auf derselben bleiben. Die Coordinaten irgend eines Moleküls, welches in einer Krystallfläche liegt, seien vor der Erwärmung bei 0°

$$\xi,\ \eta,\ \zeta$$

und nach der Erwärmung bei 1°

$$x,\ y,\ z.$$

Wird ferner

$$\rho = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$$

und

$$\xi = \rho \cdot \cos\alpha_1; \quad \eta = \rho \cdot \cos\alpha_2; \quad \zeta = \rho \cdot \cos\alpha_3$$

gesetzt, so ist durch α_1, α_2, α_3 die Richtung bestimmt, nach der die Ausdehnung gemessen werden soll.

Setzt man ebenso

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2},$$

so ist durch

$$\frac{r - \rho}{\rho} = \varkappa$$

der Ausdehnungscoëfficient des Krystalles für die zugehörige Richtung (α_1, α_2, α_3) dargestellt, der bestimmt werden soll.

Bezeichnet man die Ausdehnungscoëfficienten nach den drei Axen mit μ_1, μ_2, μ_3. so ist

$$\frac{x - \xi}{\xi} = \mu_1; \quad \frac{y - \eta}{\eta} = \mu_2; \quad \frac{z - \zeta}{\zeta} = \mu_3$$

oder

$$x = (1 + \mu_1)\xi; \quad y = (1 + \mu_2)\eta; \quad z = (1 + \mu_3)\zeta.$$

Damit wird

$$\varkappa = \sqrt{\frac{x^2 + y^2 + z^2}{\rho^2}} - 1 = \sqrt{(1 + \mu_1)^2 \cos^2\alpha_1 + (1 + \mu_2)^2 \cos^2\alpha_2 + (1 + \mu_3)^2 \cos^2\alpha_3} - 1.$$

Entwickelt man diesen Ausdruck nach Potenzen von μ, so erhält man

$$\varkappa = \mu_1 \cos^2\alpha_1 + \mu_2 \cos^2\alpha_2 + \mu_3 \cos^2\alpha_3 + P,$$

[1]) Die im Folgenden gegebene Darstellung verdanke ich grossentheils Herrn Prof. Dr. W. STAHL in Aachen (1894 in Berlin gestorben).

wo P nur höhere Potenzen von μ enthält; da diese gegen die erste Potenz zu vernachlässigen sind, so folgt:

$$x = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3 \tag{3}$$

Hierdurch ist der Ausdehnungscoëfficient nach der Richtung, welche durch die Winkel α_1, α_2, α_3 bestimmt ist, als Function der drei Hauptausdehnungscoëfficienten μ_1, μ_2, μ_3 abgeleitet.

Um die Verschiebung, die durch die Ausdehnung eintritt, zu erhalten, sind die Winkel β_1, β_2, β_3 zu bestimmen, welche die Linie r mit den Axen bildet.

Es ist

$$x = r \cdot \cos \beta_1; \quad y = r \cdot \cos \beta_2; \quad z = r \cdot \cos \beta_3.$$

Da

$$r = \sqrt{(1 + \mu_1)^2 \xi^2 + (1 + \mu_2)^2 \eta^2 + (1 + \mu_3)^2 \zeta^2}$$

ist, so hat man

$$\cos \beta_1 = \frac{x}{r} = \frac{\frac{(1 + \mu_1)\xi}{\rho}}{\frac{r}{\rho}} = \frac{(1+\mu_1) \cos \alpha_1 \cdot \rho}{r}$$

$$= \frac{(1 + \mu_1)(\cos \alpha_1)}{\sqrt{(1 + \mu_1)^2 \cos^2 \alpha_1 + (1 + \mu_2)^2 \cos^2 \alpha_2 + (1 + \mu_3)^2 \cos^2 \alpha_3}}$$

Entwickelt man ebenso, wie früher, nach Potenzen von μ, indem man nur die ersten Potenzen beibehält, so findet man

$$\cos \beta_1 = (1 + \mu_1) \cos \alpha_1 \left[1 - (\mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3)\right]$$

und daraus wieder unter Vernachlässigung der höheren Potenzen von μ

$$\cos \beta_1 = \cos \alpha_1 \left[(1 + \mu_1) - (\mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3)\right].$$

Unter Berücksichtigung des Werthes von x wird endlich

$$\cos \beta_1 = \cos \alpha_1 [1 + \mu_1 - x].$$

Ebenso

$$\cos \beta_2 = \cos \alpha_2 [1 + \mu_2 - x]$$
$$\cos \beta_2 = \cos \alpha_3 [1 + \mu_3 - x].$$

Durch die vorstehenden Gleichungen ist die Verschiebung bestimmt; dieselbe ist, weil $\mu - x$ nur wenig von Null verschieden ist, immer nur klein. Für die Axen liefern die letzten Gleichungen die Verschiebung Null, wie man leicht sieht; denn wird die Ausdehnung nach der x-Axe bestimmt, so ist

$$\cos \alpha_1 = 1; \quad \mu_1 = x,$$
$$\cos \alpha_2 = \cos \alpha_3 = 0.$$

Daher

$$\cos \beta_1 = \cos \alpha_1 = 1,$$
$$\cos \beta_2 = \cos \beta_3 = 0.$$

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich leicht der cubische Ausdehnungscoëfficient, der mit χ bezeichnet werden möge. Der Cubus, der aus den Seiten ξ, η, ζ gebildet ist, hat das Volumen bei 0°

$$\xi \cdot \eta \cdot \zeta.$$

Nach der Erwärmung auf 1° ist das Volumen

$$x \cdot y \cdot z.$$

Der cubische Ausdehnungscoëfficient ist

$$\chi = \frac{x \cdot y \cdot z - \xi \cdot \eta \cdot \zeta}{\xi \cdot \eta \cdot \zeta} = (1 + \mu_1)(1 + \mu_2)(1 + \mu_3) - 1$$

bis auf Glieder höherer Ordnung wird daher

$$\chi = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3. \tag{4}$$

Der cubische Ausdehnungscoëfficient ist also gleich der Summe der drei linearen Hauptausdehnungscoëfficienten.

Es lässt sich ferner leicht zeigen, dass der cubische Ausdehnungscoëfficient gleich der Summe dreier linearer Ausdehnungscoëfficienten ist, die nach drei zu einander senkrechten Richtungen bestimmt sind. Seien die Ausdehnungscoëfficienten nach drei zu einander senkrechten Richtungen x_1, x_2, x_3.

Die erste Richtung bilde mit den Axen die Winkel $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$
„ zweite „ „ „ „ „ „ „ $\beta_1, \beta_2, \beta_3$
„ dritte „ „ „ „ „ „ „ $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$.

Man hat die drei Gleichungen:

$$x_1 = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3,$$
$$x_2 = \mu_1 \cos^2 \beta_1 + \mu_2 \cos^2 \beta_2 + \mu_3 \cos^2 \beta_3,$$
$$x_3 = \mu_1 \cos^2 \gamma_1 + \mu_2 \cos^2 \gamma_2 + \mu_3 \cos^2 \gamma_3.$$

Durch Addition erhält man

$$x_1 + x_2 + x_3 = \mu_1 (\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \beta_1 + \cos^2 \gamma_1) +$$
$$+ \mu_2 (\cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \beta_2 + \cos^2 \gamma_2) +$$
$$+ \mu_3 (\cos^2 \alpha_3 + \cos^2 \beta_3 + \cos^2 \gamma_3) +$$

Da die x-Axe mit den drei zu einander senkrechten Richtungen die Winkel α_1, β_1, γ_1 bildet, so ist

$$\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \beta_1 + \cos^2 \gamma_1 = 1.$$

Man hat daher, da für die anderen Winkel das Gleiche in Bezug auf die y- resp. z-Axe gilt,

$$x_1 + x_2 + x_3 = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \chi.$$

Zur Bestimmung des cubischen Ausdehnungscoëfficienten genügt es daher, den linearen Ausdehnungscoëfficienten nach den zu einander senkrechten Richtungen zu bestimmen.

Aus dem Vorhergehenden lässt sich eine Folgerung ziehen, die leicht einer experimentellen Prüfung unterworfen werden kann. Wird nämlich der Ausdehnungscoëfficient x in einer Richtung untersucht, die mit den drei Axen gleich grosse Winkel bildet, so hat man in der Gleichung (3):

$$x = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3,$$
$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3$$

zu setzen und erhält

$$x = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) \cos^2 \alpha_1.$$

Da ferner

$$\cos^2 \alpha_1 + \cos^2 \alpha_2 + \cos^2 \alpha_3 = 1$$

ist, so wird unter der gemachten Voraussetzung

$$3 \cdot \cos^2 \alpha_1 = 1$$

oder

$$\cos^2 \alpha_1 = \sqrt{\frac{1}{3}} = \cos 54^\circ 44'.$$

Daher wird

$$x = (\mu_1 + \mu_2 + \mu_3) \frac{1}{3} = \frac{1}{3} \chi. \qquad (5)$$

Wird die Ausdehnung des Krystalls in jener Richtung gemessen, welche mit den drei Axen den Winkel von 54° 44′ bildet, so ist diese Ausdehnung gleich dem dritten Theil der cubischen Ausdehnung. Die Grösse $\frac{1}{3}\chi$ nennt FIZEAU den mittleren linearen Ausdehnungscoëfficienten des Krystalls.

FIZEAU hat die im Vorstehenden dargelegte Theorie einer experimentellen Prüfung an zahlreichen Krystallen unterworfen und sie überall bestätigt gefunden.

1) Das reguläre System. Die Ausdehnung ist unabhängig von der :htung. FIZEAU fand dies bestätigt; beim Flussspath ergab sich der Ausınungscoëfficient

senkrecht zur Octaëderfläche $\mu = 0{\cdot}00001911$
„ „ Würfelfläche 1910.

Ferner Bleiglanz:

senkrecht zur Octaëderfläche 0·00002014
„ „ Würfelfläche 2014.

Schwefelkies:

senkrecht zur Würfelfläche 0·00000907
nach einer anderen Richtung 908.

Rothkupfererz:

senkrecht zur Rhombendodecaëderfläche $\mu = 0{\cdot}00000093$
parallel „ „ „ „ 93.

Die linearen Ausdehnungscoëfficienten einiger weiteren Krystalle des reguıren Systems sind nach FIZEAU folgende:

Periclas	$\mu = 0{\cdot}00001043$	Chlorsilber	$\mu = 0{\cdot}00003294$
Chlorkalium	3803	Bromkalium	4201
Steinsalz	4039	Bromsilber	3469
Salmiak	6256	Jodkalium	4265

Eine merkwürdige Eigenschaft besitzen von den Krystallen des regulären Systems der Diamant und das Kupferoxydul[1]). Die Ausdehnung dieser Krystalle nimmt nämlich mit abnehmender Temperatur sehr stark ab, so dass es wahrscheinlich wird, dass sie bei einer bestimmten Temperatur ein Dichtigkeitsmaximum besitzen und bei weiterer Temperaturabnahme eine Ausdehnung zeigen. Die Ausdehnung des Diamant wurde von 18 bis 77° verfolgt und durch folgende Formel dargestellt:

$$l_t = l_0(1 + at + b \cdot t^2).$$

Es ist:

$$a = 0{\cdot}00000056243; \quad b = 0{\cdot}0000000072385.$$

Um die Temperatur zu bestimmen, bei der das Dichtigkeitsmaximum eintritt, hat man zu ermitteln, wo der Ausdehnungscoëfficient gleich Null wird. Bildet man

$$\frac{dl_t}{dt} = l_0(a + 2b \cdot t),$$

so ergiebt sich, dass für

$$t = -\frac{a}{2b} = -38{\cdot}8^\circ$$

der Ausdehnungscoëfficient verschwindet, also der Diamant ein Maximum der Dichte besitzt.

Für Kupferoxydul fand FIZEAU das Dichtigkeitsmaximum bei einer höheren Temperatur, wie die Formel für die Ausdehnung zeigt. Es war:

$$a = -0{\cdot}00000009452 \qquad b = 0{\cdot}000000011531.$$

Hiernach wird $\frac{dl_t}{dt}$ für $t = +4{\cdot}1^\circ$ gleich Null, so dass das Kupferoxydul in ler Nähe derselben Temperatur wie das Wasser sein Dichtigkeitsmaximum esitzt.

2) Das quadratische und hexagonale System. Für diese beiden ;ysteme sind zwei Hauptausdehnungen einander gleich, die dritte fällt mit der

1) FIZEAU, POGG. Ann. 126, pag. 611. Compt. rend. 60, pag. 1161 (1865).

krystallographischen Hauptaxe zusammen. Setzt man daher $\mu_2 = \mu_3$, so wird Gleichung (3):

$$x = \mu_1 \cdot cos^2 \alpha_1 + \mu_2 (cos^2 \alpha_2 + cos^2 \alpha_3)$$

und da

$$cos^2 \alpha_2 + cos^2 \alpha_3 = 1 - cos^2 \alpha_1 = sin^2 \alpha_1$$

ist, so wird

$$x = \mu_1 \cdot cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \, sin^2 \alpha_1$$

Der mittlere lineare Ausgehnungscoëfficient wird

$$\frac{1}{3} \chi = (\mu_1 + 2\mu_2) \frac{1}{3}.$$

Fizeau beobachtete zunächst den Ausdehnungscoëfficienten μ_1 in der Richtung der Hauptaxe, ferner den Coëfficienten μ_2 senkrecht zur Hauptaxe, und endlich den mittleren, linearen Coëfficienten in einer Richtung, die mit den Hauptaxen den Winkel 54° 44′ bildete. Dieser wurde mit dem nach der letzten Gleichung berechneten verglichen und eine sehr gute Uebereinstimmung erhalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Krystall	μ_1	μ_2	$\frac{1}{3}\chi$ beobachtet	$\frac{1}{3}\chi$ berechnet
Zirkon . .	0·00004430	0·00002330	0·00003040	0·00003030
Smaragd .	— 0106	137	0057	0056
Kalkspath	2621	— 540	507	514
Quarz . .	781	1419	1206	1206
Wismuth .	1621	1206		

Die Beobachtung geschah beim Wismuth ausserdem in einer Richtung, die einen Winkel von 56° 24′ mit der Hauptaxe bildete. Die Berechnung wurde nach oben entwickelter Formel

$$x = \mu_1 cos^2 \alpha_1 + \mu_2 sin^2 \alpha_1$$

durchgeführt und ergab

Beobachtet 0·000 013 38
Berechnet 1334

Im Folgenden sind einige weitere Beobachtungen mitgetheilt; der cubische Ausdehnungscoëfficient χ ist nicht beobachtet, sondern aus den linearen Ausdehnungen berechnet.

Krystall	μ_1 parallel d. Axe	μ_2 senkr. zur Axe	χ cub. Ausdehnungscoëf.
Rutil . . .	0·00000919	0·00000714	0·00002374
Cassiterit . .	392	321	1034
Spartalit . .	316	539	1394
Korund . . .	619	533	1705
Eisenglanz . .	829	836	2501

Hier sind die Resultate zu erwähnen, welche Fizeau[1]) mit Jodsilber erhielt. Dasselbe wurde zunächst in geschmolzenem Zustande zwischen — 10° und + 70° untersucht und zeigte hier mit wachsender Temperatur keine Ausdehnung, sondern eine Zusammenziehung. Der lineare Ausdehnungscoëfficient bei 40° war:

$$\alpha_{40} = - 0{\cdot}00000139.$$

Ferner ist die Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten mit der Temperatur sehr bedeutend, indem mit wachsender Temperatur der absolute Werth des Aus-

[1]) Fizeau, Compt. rend. 64, pag. 314 und 771. Pogg. Ann. 132, pag. 292. 1867.

dehnungscoëfficienten stark wächst. Würde diese Aenderung des Ausdehnungscoëfficienten auch über die Temperaturgrenzen hinaus, die bei der Beobachtung benutzt wurden, sich vorfinden, so würde, wie FIZEAU bemerkt, sich ergeben, dass das Jodsilber bei — 60° ein Maximum des Volumens, also ein Minimum der Dichtigkeit besitzt.

Ferner untersuchte FIZEAU Krystalle von Jodsilber, die zum hexagonalen System gehören und fand in der Richtung der Axe den Ausdehnungscoëfficienten bei 40°

$$\mu_1 = -0{\cdot}000003966,$$

und senkrecht zur Axe

$$\mu_2 = +0{\cdot}000000647.$$

Hieraus ergiebt sich der mittlere lineare Ausdehnungscoëfficient:

$$\tfrac{1}{3}\chi = \tfrac{1}{3}(\mu_1 + 2\mu_2) = -0{\cdot}000000891.$$

Da χ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten darstellt, so beweist das letzte Resultat, dass das Jodsilber mit wachsender Temperatur sein Volumen verkleinert.

Zur Vergleichung sind im Folgenden die cubischen Ausdehnungscoëfficienten von Chlorsilber und Bromsilber angegeben, welche beide positiv sind.

Chlorsilber $\chi = +0{\cdot}000032938$
Bromsilber $\chi =$ 34687.

Es nimmt also das Jodsilber in Bezug auf die thermische Ausdehnung eine Ausnahmestellung ein.

3) Das rhombische System. Dasselbe hat krystallographisch drei zu einander senkrechte, verschieden lange Axen. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient wird nach dem früheren durch die Beobachtung der Ausdehnung in einer Richtung erhalten, die mit den drei Axen den Winkel 54° 44′ bildet. Der so beobachtete Ausdehnungscoëfficient ist gleich dem dritten Theil der aus den drei Hauptausdehnungscoëfficienten gebildeten Summe.

Der erste Coëfficient μ_1 wurde in der Richtung der Axe gemessen, die mit der Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; der zweite Coëfficient μ_2 in der Richtung der Axe, die mit der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; der dritte Coëfficient μ_3 in der Richtung, die zu den beiden angegebenen senkrecht steht. Die Beobachtungen beziehen sich auf Arragonit und Topas.

Aragonit.

$\mu_1 = 0{\cdot}00003460$	$\tfrac{1}{3}\chi$	beobachtet	$= 0{\cdot}00002031$
$\mu_2 =$ 1719		berechnet	2065
$\mu_3 =$ 1016			

Topas.

$\mu_1 = 0{\cdot}00000592$	$\tfrac{1}{3}\chi$	beobachtet	$= 0{\cdot}0000497$
$\mu_2 =$ 484		berechnet	497
$\mu_3 =$ 414			

Wie man sieht, stimmen auch hier die beobachteten Werthe mit den berechneten fast vollständig überein.

4) Das monokline System. Da bei diesem System die krystallographischen Axen nicht zu einander senkrecht stehen, so fragte es sich zunächst, ob für dasselbe das gleiche Ausdehnungsgesetz wie für die übrigen Systeme gilt, ob sich also auch hier drei zu einander senkrechte Hauptausdehnungen finden lassen, die die Ausdehnung nach einer beliebigen Richtung zu berechnen ge-

statten. Die Fig. 506 stellt die Grundform des Feldspathes dar. Die Ebene *p h* ist die Symmetrieebene des Krystalls. Die zur Symmetrieebene senkrechte Axe ist eine Axe optischer Elasticität. Es lag daher nahe, zu untersuchen, ob dieselbe auch eine Hauptausdehnungsaxe sei; ist dies der Fall, so liegen die beiden anderen Axen in der Symmetrieebene selbst. Zur Untersuchung benutzte FIZEAU einen Gypskrystall, weil derselbe parallel der Symmetrieebene eine vollkommene Spaltbarkeit besitzt. Es wurde die Ausdehnung in zwei Richtungen beobachtet, die links und rechts von der Symmetrieebene lagen, gegen dieselbe gleich geneigt waren und mit der Axe der Symmetrieebene in einer Ebene lagen. Wenn die Axe der Symmetrieebene eine Hauptausdehnungsaxe ist, so müssen die erwähnten beiden Richtungen die gleiche Ausdehnung zeigen, wo auch die beiden anderen Ausdehnungsaxen in der Symmetrieebene liegen. FIZEAU fand nun in der That zwei fast genau gleiche Werthe für die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Richtungen, nämlich

(Ph. 506.)

$$0{\cdot}00001945 \quad \text{und} \quad 0{\cdot}00001938.$$

Nachdem auf diese Weise festgestellt war, dass eine Ausdehnungsaxe mit der Axe der Symmetrieebene zusammenfalle, bleibt noch die Bestimmung der beiden anderen Axen in der Symmetrieebene übrig. Zuerst versuchte FIZEAU, ob nicht eine Axe mit der optischen Mittellinie zusammenfalle. Die Beobachtungen ergaben indess, dass dies nicht der Fall sei und dass man deshalb keine weiteren Analogien von bekannten Erscheinungen zur Bestimmung der Axenlage benutzen könne.

Beobachtet man die Ausdehnung nach drei bestimmten Richtungen in der Symmetrieebene, so lässt sich aus diesen Beobachtungen, wie FIZEAU gezeigt hat, sowohl die Lage der beiden Axen, als auch die Grösse der beiden Ausdehnungscoëfficienten bestimmen.

(Ph. 507.)

Die drei Richtungen OA, OM, OC mögen in der Symmetrieebene liegen, so zwar, dass OA senkrecht zu OC und der Winkel $MOA = MOC = 45°$. Die Ausdehnungscoëfficienten nach diesen drei Richtungen seien resp. mit A, M, C bezeichnet. Die Hauptausdehnungsaxen der Symmetriebene seien OX und OY, die erstere bilde mit OA den Winkel ε; dann bildet die zweite mit OC den gleichen Winkel ε (Fig. 507). Die Ausdehnungscoëfficienten nach den Richtungen OX und OY seien μ_1 und μ_2.

In Folge der allgemeinen Gleichung

$$x = \mu_1 \cos^2 \alpha_1 + \mu_2 \cos^2 \alpha_2 + \mu_3 \cos^2 \alpha_3$$

hat man zunächst

$$A = \mu_1 \cos^2 \varepsilon + \mu_2 \cos^2 (\tfrac{1}{2}\pi - \varepsilon) + \mu_3 \cos^2 (\tfrac{1}{2}\pi)$$

oder

$$A = \mu_1 \cos^2 \varepsilon + \mu_2 \sin^2 \varepsilon.$$

Ebenso

$$C = \mu_1 \sin^2 \varepsilon + \mu_2 \cos^2 \varepsilon.$$

Aus diesen Gleichungen folgt:

$$A + C = \mu_1 + \mu_2,$$

$$A - C = (\mu_1 - \mu_2)\,(cos^2 \varepsilon - sin^2 \varepsilon) = (\mu_1 - \mu_2)\, cos\, 2\varepsilon.$$

Ferner hat man für M

$$M = \mu_1 \cos^2 (\tfrac{1}{2}\pi - \varepsilon) + \mu_2 \sin^2 (\tfrac{1}{2}\pi - \varepsilon) = \tfrac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2) + \tfrac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2) \sin 2\varepsilon.$$

In Verbindung mit der vorhergehenden Gleichung erhält man

$$tang\, 2\varepsilon = \frac{2(A - M)}{C - A} - 1. \tag{8}$$

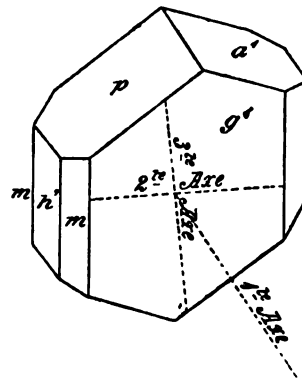
Nachdem hierdurch die Lage der Axen OX und OY bestimmt ist, findet man für die Ausdehnungscöfficienten

$$\mu_1 = \frac{1}{2}\left(A + C + \frac{A - C}{cos\, 2\varepsilon}\right). \tag{9}$$

$$\mu_2 = A + C - \mu_1.$$

Um nach der angegebenen Methode die Bestimmung zu erhalten, wurde aus einem Feldspath ein Würfel so geschnitten, dass eine Ebene mit der Symmetrieebene zusammenfiel und eine andere mit einer zu dieser senkrechten natürlichen Krystallfläche. In der Fig. 508 ist g' die Symmetrieebene und h' jene Ebene, mit der die zweite Würfelfläche zusammenfällt. Der Ausdehnungscoëfficient senkrecht zu g', also nach der ersten Hauptaxe, werde mit B bezeichnet, der Ausdehnungscoëfficient senkrecht zu h' mit A, und derjenige senkrecht zu den beiden übrigen mit C. Die Richtung für den Ausdehnungscoëfficienten M ist hierdurch bestimmt. Die von FIZEAU erhaltenen Werthe waren

$A =\ 0{\cdot}0000187400$; $B = -\ 0{\cdot}0000020039$;
$C = -\ 0{\cdot}0000011467$; $M =\ 0{\cdot}0000113924$.



(Ph. 508.)

Bezeichnet man aus diesen Werthen nach Gleichung (8) ε, so erhält man

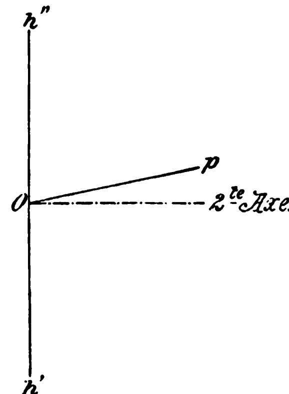
$$\varepsilon = -\ 7^\circ\ 19'.$$

Die Neigung der einen Axe gegen die Fläche h' ist also nur klein; wie man aus der Figur sieht, ist die dritte Axe der Fläche h' nahezu parallel gerichtet.

Die Gleichungen (9) ergeben die Ausdehnungscoëfficienten der beiden Axen in der Symmetrieebene, so dass man folgende drei Hauptausdehnungscoëfficienten erhält:

$B = -\ 0{\cdot}0000020039$ 1. Axe.
$\mu_2 =\ 0{\cdot}0000190700$ 2. „
$\mu_1 = -\ 0{\cdot}0000014800$ 3. „

Die Werthe zeigen, dass nur nach einer Axe, der zweiten, bei der Erwärmung eine Ausdehnung stattfindet, dass dagegen in der Richtung der beiden anderen Axen eine Zusammenziehung stattfindet. Bezieht man die zweite Axe auf die Fläche p, welche mit h' den Winkel 116° 7' bildet, so findet man, dass diese Axe mit p den Winkel von



(Ph. 509.)

$$90^\circ - 7^\circ\ 19' - 63^\circ\ 53' = 18^\circ\ 48'$$

bildet. In der nebenstehenden Fig. 509 ist die Lage der zweiten Axe dargestellt;

dieselbe liegt also innerhalb des stumpfen Winkels $pok' = 116° 7'$ und bildet mit p den Winkel 18° 48'.

Ebenso wie der Feldspath verhalten sich der Epidot und der Augit; auch hier liegt die zweite Axe innerhalb des stumpfen Winkels pok'. Beim Azurit und Gyps liegt hingegen die zweite Axe innerhalb des spitzen Winkels pok''; dabei ist hier der Winkel der zweiten Axe mit p durch ein negatives Vorzeichen bezeichnet. Die von FIZEAU erhaltenen Resultate waren:

Ausdehnungscoëfficienten	Epidot	Augit
der ersten Axe	0·0000091326	0·000013856
der zweiten Axe	33400	2730
der dritten Axe	108600	7910
Winkel der zweiten Axe mit p	34° 8'	53° 37'
Winkel pok' des Krystalles . .	115° 27'	106° 1'

Ausdehnungscoëfficienten	Azurit von Chessy	Gyps von Montmartre
der ersten Axe	0·000012589	0·000041634
der zweiten Axe . - . . .	20810	1570
der dritten Axe	— 00980	29330
Winkel der zweiten Axe mit p.	—29° 3'	—15° 2'
Winkel pok' dès Krystalles .	92° 21'	113' 46'

A. WINKELMANN.

Ausdehnung der Flüssigkeiten.

I. Methoden.

Da die Flüssigkeiten keine selbständige Gestalt haben, kann nur die Volumenausdehnung bestimmt werden. Der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeiten ist daher immer der cubische.

Die Methoden zur Bestimmung der Ausdehnung sind zweierlei Art. Erstens wird die scheinbare Ausdehnung in Gefässen beobachtet, deren cubischer Ausdehnungscoëfficient bekannt ist, und daraus die wahre Ausdehnung berechnet. Zweitens wird die Ausdehnung unabhängig von der Ausdehnung der Gefässe ermittelt, indem man den Satz zu Hilfe nimmt, dass in communicirenden Röhren zwei Flüssigkeitssäulen sich das Gleichgewicht halten, wenn ihre Höhen sich umgekehrt wie die Dichtigkeiten der Flüssigkeiten verhalten.

Nach der ersten Methode sind besonders von KOPP[1]) zahlreiche Beobachtungen durchgeführt; die von demselben angewandten Apparate werden Dilatometer genannt. Diese bestehen aus einer calibrirten Glasröhre, an welche ein kugelförmiges Gefäss angeschmolzen ist. Das Volumen des Gefässes bis zur Theilung und das Volumen der Röhre ist zunächst zu bestimmen.

Es sei das Volumen des Gefässes bis zur Theilung bei 0° gleich Φ_0,
„ „ „ „ zwischen zwei Theilstrichen „ „ „ φ_0,
„ „ der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases gleich x.

[1]) KOPP, LIEB. Ann. 94, pag. 257. 1855.

Bei 0° stehe die Flüssigkeit bis zum Theilstrich n_0,
" t^0 " " " " " " n_t,
dann ist das wahre Volumen der Flüssigkeit

$$\text{bei } 0^\circ \quad V_0 = \Phi_0 + n_0 \cdot \varphi_0,$$
$$\text{„ } t^\circ \quad V_t = (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0)(1 + \varkappa \cdot t).$$

Daher ist die Volumvergrösserung der Flüssigkeit

$$V_t - V_0 = (n_t - n_0)\varphi_0 + (\Phi_0 + n_t \cdot \varphi_0)\varkappa \cdot t.$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficieut der Flüssigkeit zwischen 0° und t° ist

$$\beta_{0,\,t} = \frac{V_t - V_0}{V_0 \cdot t}$$

und kann nach den obigen Werthen berechnet werden.

Ist für verschiedene Temperaturen das Volumen der Flüssigkeit bestimmt, so kann dasselbe als Function der Temperatur durch eine Gleichung von der Form

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

dargestellt werden, wenn man das Volumen bei 0° gleich 1 setzt. Der mittlere Ausdehnungscoëfficient bei t° wird dann

$$\beta_{0,\,t} = a + bt + ct^2$$

und der wahre Ausdehnungscoëfficient bei t° wird

$$\alpha_t = a + 2bt + 3ct^2.$$

Während bei Benutzung des Dilatometers das Gewicht der Flüssigkeit, deren Ausdehnung untersucht wird, constant bleibt und die scheinbare Ausdehnung direkt abgelesen wird, wird bei Verwendung von Gewichtsthermometern oder Pyknometern bei jeder Temperaturbestimmung ein Theil der Flüssigkeit entfernt und die scheinbare Ausdehnung durch eine jedesmalige Wägung bestimmt.

Enthält bei 0° das Pyknometer P_0 *gr* Flüssigkeit, bei t° aber P_t *gr*, so ist

$$P_0 = \Phi_0 \cdot s_0; \qquad P_t = \Phi_t \cdot s_t,$$

wenn Φ_0 resp. Φ_t das Volumen des Pyknometers bei 0° resp. t° bezeichnet und s_0 resp. s_t das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 0 resp. t° darstellt. Ist das Volumen der gesammten Flüssigkeit bei 0° gleich V_0, bei t° gleich V_t, so ist

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{s_0}{s_t}$$

und daher

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = \frac{P_0}{P_t}(1 + \varkappa t),$$

wenn $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Gefässes bezeichnet.

Die zweite Art der Bestimmung der Ausdehnung der Flüssigkeiten ist, wie erwähnt, unabhängig von der Ausdehnung des Gefässes. Wird in einem System communicirender Röhren die eine auf der constanten Temperatur 0° gehalten, die andere der Temperatur t ausgesetzt, so wird die Flüssigkeit in beiden Röhren eine verschiedene Höhe haben, nämlich h_0 und h_t. Es ist dabei, wenn s_0 und s_t das specifische Gewicht der Flüssigkeit bezeichnet

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{s_0}{s_t} = \frac{V_t}{V_0}.$$

Das Volumverhältniss ist also direkt gleich dem Höhenverhältniss. Aus dem letzteren ergiebt sich dann in der angegebenen Weise der Ausdehnungscoefficient der Flüssigkeit.

II. Ausdehnung des Quecksilbers.

Da die genaue Kenntniss der Ausdehnung des Quecksilbers wegen vielfacher Anwendungen von grosser Bedeutung ist, hat man diese Ausdehnung häufig

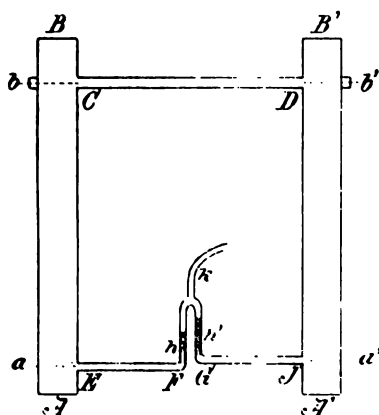
untersucht. Die älteren Versuche mit Gefässen ausgeführt, lieferten wenig übereinstimmende Resultate; so erhielt FAHRENHEIT für das Volumen bei 100° 1·0161, während LAVOISIER und LA PLACE 1·0175 fanden, das Volumen bei 0° gleich 1 gesetzt. Genauere Versuche wurden von DULONG und PETIT[1]) angestellt und zwar nach der Methode mit communicirenden Röhren, um sich von der Ausdehnung des Glases unabhängig zu machen. Da diese Versuche indess noch Fehlerquellen enthielten, die REGNAULT bei seinen nach dem gleichen Princip angestellten Versuchen vermied, möge die nähere Darstellung unterbleiben und nur das Hauptresultat angegeben werden.

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers nach DULONG und PETIT

zwischen 0° und 100° ist $= \beta_{0,100} =$ 0·0001802
" 0° " 200° ist $= \beta_{0,200} =$ 1843
" 0° " 300° ist $= \beta_{0,300} =$ 1887,

wenn die Temperaturen mit dem Luftthermometer gemessen werden.

Die erste von REGNAULT benutzte Versuchsanordnung ist in Fig. 510 schematisch abgebildet. Die warme Quecksilbersäule AB ist durch ein horizontales Rohr CD mit der kalten Säule $A'B'$ oben verbunden. An dem unteren Theile der Röhre AB befindet sich das horizontale Rohr EF, ebenso GJ an $A'B'$. Von den Enden F und G gehen zwei vertikale Glasröhren aus, die oben sich vereinigen zur Röhre K. Das Quecksilber im Apparat wird durch einen Druck im Gleichgewicht gehalten, welcher durch die comprimirte Luft eines Behälters, der mit K in Verbindung steht, erzeugt wird und auf die Quecksilbersäule h und h' lastet. Die Röhre AB war von einem Oelbade umgeben; das Oel wurde durch eine Rührvorrichtung bewegt, um überall die gleiche Temperatur zu erzielen. Letztere wurde durch ein Luftthermometer mit langem Gefäss gemessen. Die Säulen h und h' wurden durch fliessendes Wasser auf gleicher Temperatur gehalten, sodass der Einfluss der Capillarität in beiden der gleiche war. Die Röhre $A'B'$ war zu lang, um derselben durch Eis die Temperatur 0° zu geben; es wurde desshalb fliessendes Wasser constanter Temperatur angewandt.



(Ph. 510.)

Aus den Höhenmessungen ergiebt sich leicht die Gleichung, die die Gleichgewichtsbedingung ausdrückt.

Ist die Temperatur von AB gleich T,
" " " $A'B'$ " ϑ,
" " " h und h' gleich t,
ist die Höhe ab gleich H,
" " $a'b'$ " H';
ist die Dichtigkeit des Quecksilbers bei $T°$ gleich D_T,
" " " " " $\vartheta°$ " D_ϑ,
" " " " " $t°$ " D_t,

so hat man

$$H \cdot D_T - h \cdot D_t = H' D_\vartheta - h' D_t \qquad (1)$$

[1]) DULONG u. PETIT, Ann. de chim. et de phys. 7, pag. 127. 1818.

Bezeichnet man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0° und T^0 mit $\beta_{0,T}$, so ist

$$D_T = \frac{D_0}{1 + \beta_{0,T} \cdot T}.$$

Daher wird

$$\frac{H \cdot D_0}{1 + \beta_{0,T} \cdot T} - \frac{h \cdot D_0}{1 + \beta_{0,t} \cdot t} = \frac{H' D_0}{1 + \beta_{0,\vartheta} \cdot \vartheta} - \frac{h' \cdot D_0}{1 + \beta_{0,t} \cdot t} \tag{2}$$

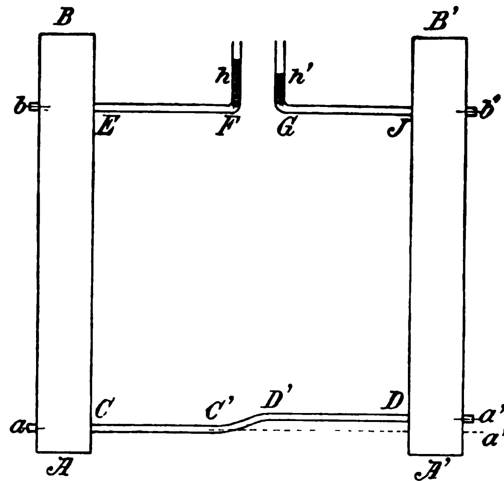
Hieraus folgt

$$1 + T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H}{H' \frac{1}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - (h' - h) \frac{1}{1 + t\beta_{0,t}}}. \tag{3}$$

Statt dieses Werthes berechnete REGNAULT den Werth $T \cdot \beta_{0,T}$

$$T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H - \frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} + [h' - h(1 + T \cdot \beta_{0,T})] \frac{1}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}}{\frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - \frac{h'}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}} \tag{3a}$$

in welchen auf der rechten Seite die Coëfficienten $\beta_{0,\vartheta}$; $\beta_{0,t}$ und $\beta_{0,T}$ eingehen. Um die Berechnung auszuführen, wandte REGNAULT die Methode der successiven Approximationen an, d. h. er setzte zunächst für die zuletzt genannten Grössen Werthe ein, welche von DULONG und PETIT erhalten waren und gewann so für eine Reihe von Temperaturen T_1, T_2, T_3 ... nach Gleichung (3a) die mittleren Ausdehnungscoëfficienten β_{0,T_1}; β_{0,T_2} .... Die so erhaltenen Werthe benutzte REGNAULT, um auf der rechten Seite der Gleichung (3a) die früheren Werthe durch genauere zu ersetzen und führte dann die Berechnung von neuem durch.



(Ph. 511.)

Die zweite von REGNAULT benutzte Methode unterschied sich von der eben besprochenen nur dadurch, dass das Verbindungsrohr der Quecksilbersäulen an dem unteren Theile (wie auch bei DULONG und PETIT) angebracht war und die Ablesung oben ausgeführt wurde. Die Fig. 511 giebt das Schema des Apparates. Die Röhren EF und JG sind horizontal; die untere Röhre CC', $D'D$ besteht aus drei Theilen, von denen der mittlere $C'D'$ genügend biegsam ist, um der Ausdehnung der eisernen Röhre AB nachzugeben. Verlängert man die Axen der horizontalen Röhre CC' bis a'', so möge der Abstand $a'a''$ mit h'' bezeichnet werden. Behält man im Uebrigen die früher gebrauchten Bezeichnungen bei, so erhält man aus der Gleichheit der Drucke, welche beiderseits von den Quecksilbersäulen auf die horizontale Schicht aa'' ausgeübt werden, folgende Gleichung

$$H \cdot D_T + h \cdot D_t = H' D_\vartheta + h' D_t + h'' D_t.$$

Es ist bei dieser Gleichung vorausgesetzt, dass der Theil $C'D'$ auch die Temperatur t habe, wie es wirklich der Fall war. Führt man die Ausdehnungscoëfficienten ein, so erhält man

$$1 + T \cdot \beta_{0,T} = \frac{H}{\frac{H'}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} - \frac{h - h' - h''}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}} \qquad (4)$$

Die zweite Versuchsreihe hat REGNAULT nach der Gleichung (4) berechnet.

Die Beobachtungen erstrecken sich bis zur Temperatur 299·19°. REGNAULT stellte die Beobachtungen zunächst graphisch dar und wählte dann zwei Werthe, um aus diesen die Constanten der Formel

$$\beta_{0,T} \cdot T = a \cdot T + b \cdot T^2$$

zu berechnen. Die beiden Werthe waren

$$\beta_{0,150} \cdot 150 = 0{\cdot}027419; \quad \beta_{0,300} \cdot 300 = 0{\cdot}055973.$$

Damit wird

$$a = 0{\cdot}00017905; \quad b = 0{\cdot}0000000252.$$

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und T wird

$$\beta_{0,T} = a + b \cdot T.$$

Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei der Temperatur T ist daher

$$\alpha_T = a + 2b \cdot T.$$

Es mögen zunächst nur drei Werthe, die nach der Formel berechnet sind, angegeben werden.

Mittlere Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers nach

	REGNAULT	DULONG u. PETIT
$\beta_{0,100}$	0·0001815	0·0001802
$\beta_{0,200}$	1840	1843
$\beta_{0,300}$	1866	1887.

Nach REGNAULT wächst der Ausdehnungscoëfficient langsamer mit der Temperatur als nach DULONG und PETIT.

Gegen die Bestimmung der REGNAULT'schen Ausdehnungscoëfficienten hat J. BOSSCHA[1]) drei Einwände erhoben, von denen zwei als richtig anerkannt werden müssen.

Der erste Einwand bezieht sich auf die Art der Berechnung, die REGNAULT bei Ableitung seiner Formel angewandt hat. Die Formel ist, wie schon erwähnt, durch die zwei mittleren Ausdehnungscoëfficienten $\beta_{0,150}$ mit $\beta_{0,300}$ berechnet. Da auf die Grösse dieser Werthe nur jene Beobachtungen eingewirkt haben, die in der Nähe von 150° und 300° gemacht sind, so ist die Bemerkung BOSSCHA's berechtigt, dass die Formel nicht die sämmtlichen Versuche gleichmässig berücksichtigt. Ferner hat REGNAULT aus seinen Beobachtungen Grössen abgeleitet, die nicht als das direkte Resultat der Beobachtungen angesehen werden können. Da die eine Quecksilbersäule nicht die Temperatur 0°, sondern die Temperatur ϑ° hat, so liefern die Versuche auch nicht den Ausdehnungscoëfficienten von 0° bis T, der von REGNAULT direkt berechnet wurde. Das unmittelbare Resultat der Versuche ist vielmehr das Verhältniss der Dichtigkeiten des Quecksilbers bei T° und ϑ°; dieses Verhältniss ist

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} = A.$$

Man erhält aus Gleichung (3) für die erste Versuchsmethode

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}} = \frac{H}{H' - (h' - h)\frac{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}}{1 + t \cdot \beta_{0,t}}} \qquad (3b)$$

und aus Gleichung (4) für die zweite Versuchsmethode

1) BOSSCHA, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5. pag. 276. 1871. — Vergl. auch WÜLLNER, POGG. Ann. 153. pag. 440. 1874.

$$\frac{1 + T \cdot \beta_{0,\,T}}{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\,\vartheta}} = \frac{H}{H' - (h - h' - h'')\dfrac{1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\vartheta}}{1 + t \cdot \beta_{0,\,t}}} \tag{4a}$$

Die beiden Ausdrücke unterscheiden sich wesentlich von den früheren dadurch, dass die Unsicherheit in den Werthen

$$(1 + \vartheta \cdot \beta_{0,\,\vartheta}) \text{ und } (1 + t \cdot \beta_{0,\,t})$$

einen viel geringeren Einfluss auf die gesuchte Grösse ausübt als früher. Während nämlich früher eine Quecksilbersäule von der Höhe $H = 1500\ mm$ durch den Coëfficienten $\beta_{0,\vartheta}$ zu reduciren war, ist jetzt nur mehr eine solche von etwa $70\ mm$ durch denselben zu reduciren. Da die Differenz $(t - \vartheta)$ nicht grösser als 8° ist, so kann man $\beta_{0,\,\vartheta} = \beta_{0,\,t}$ setzen und hierfür den DULONG-PÉTIT'schen Werth einführen.

Setzt man den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers

$$\beta_{0,\,T} = a + b \cdot 7 + c \cdot T^2, \tag{5}$$

so ist die aus dem Versuch sich ergebende Grösse A

$$A = \frac{1 + a \cdot T + b \cdot T^2 + cT^3}{1 + a\vartheta + b \cdot \vartheta^2 + c\vartheta^3}$$

und daher

$$A - 1 = a(T - A \cdot \vartheta) + b(T^2 - A \cdot \vartheta^2) + c(T^3 - A \cdot \vartheta^3).$$

Die Coëfficienten a, b, c lassen sich unter Berücksichtigung der sämmtlichen Versuche nach der Methode der kleinsten Quadrate ableiten.

Der zweite Einwand BOSSCHA's bezieht sich auf die Höhenmessung der kalten und warmen Quecksilbersäule. REGNAUAT hat als Enden der zu messenden Höhe die Axen der horizontalen Röhren angesehen; an der so bestimmten Höhe hat dann REGNAULT eine Correction angebracht, indem er voraussetzte, dass die Endpunkte der sich das Gleichgewicht haltenden Quecksilbersäulen die Ebene sei, welche durch die untere Kante des horizontalen Verbindungskanals gelegt ist. BOSSCHA weist nach, dass die Axen in der That als die Enden der Säule zu betrachten sind und dass deshalb die Correction REGNAULT's fortzulassen ist.

Der letzte Einwand BOSSCHA's betrifft die Temperaturbestimmung durch Quecksilberthermometer. Die Auffassung BOSSCHA's, dass die Angaben des Quecksilberthermometers von REGNAULT nicht auf das Luftthermometer reducirt seien, ist unrichtig und somit dieser Einwand hinfällig.[1]

BOSSCHA hat zur Berechnung der REGNAULT'schen Versuche nicht eine Gleichung der gewöhnlichen Form (wie Gleichung 5) angewandt, sondern auf Grund der Hypothese, dass die Volumzunahme dV für den Temperaturzuwachs von t auf $(t + dt)$ dem Volumen V_t proportional sei, die Gleichung

$$dV_t = a \cdot V_t \cdot dt$$

aufgestellt, wo a eine Constante bezeichnet.

Hieraus folgt

$$V_t = V_0 e^{at}, \tag{6}$$

wenn V_0 das Volumen bei 0° bezeichnet.

Hiernach wird der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 0 und T°

$$\beta_{0,\,T} = \frac{V_T = V_0}{V_0 \cdot T} = (e^{aT} = 1)\,\frac{1}{T}.$$

Der wahre Ausdehnungscoëfficient bei T° ergiebt sich aus

$$\int_0^T \alpha_T \cdot dT = \beta_{0,T} \cdot T,$$

daher

$$\alpha_T = a \cdot e^{aT}.$$

---

[1]) Vergl. WÜLLNER, l. c.

Die Gleichung (7) von BOSSCHA kann keine weitere Bedeutung als die einer empirischen Formel beanspruchen; sie ist zur Rechnung sehr bequem, da sie nur eine Constante enthält. BOSSCHA hat gezeigt, dass die Formel den Versuchsresultaten REGNAULT's bis zur Temperatur 257° gut entspricht und genauer als die Formel REGNAULT's dieselben darstellt. Nach BOSSCHA ist $a = 0{\cdot}0018077$ zu setzen. Es ist bei diesem Werthe aber an den Temperaturen T und ϑ die früher erwähnte nicht berechtigte Correction angebracht. Berücksichtigt man diese Correction der Temperaturen nicht, so erhält man den Werth

$$a = 0{\cdot}00018092.$$

WÜLLNER[1]) hat nach der Formel

$$\beta_{0,\,T} = a + bT + cT^2$$

den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers aus den Beobachtungen REGNAULT's mittelst der Methode der kleinsten Quadrate neu berechnet und für die Constanten gefunden:

$a = 0{\cdot}0_3181163$	$\log a = 0{\cdot}2580814 - 4$
$b = 0{\cdot}0_7 11554$	$\log b = 0{\cdot}0627391 - 8$
$c = 0{\cdot}0_{10}21187$	$\log c = 0{\cdot}3260852 - 11$

Bei dieser Berechnung sind die Bemerkungen BOSSCHA's berücksichtigt, dagegen ist an den Temperaturen nicht die von BOSSCHA verlangte Correction aus dem früher erwähnten Grunde angebracht.

Nach den Berechnungen von LEVY[2]) ergeben sich für die Constanten aus den Beobachtungen REGNAULT's folgende Werthe

$$a = 0{\cdot}0_3 18129;\quad b = 0{\cdot}0_8 32408;\quad c = 0{\cdot}0_{10}45923.$$

Endlich hat BROCH[3]) die REGNAULT'schen Beobachtungen nach einer eingehenden Discussion, auf die wir noch zurückkommen, neu berechnet und als Endresultat folgende Werthe für die obigen Constanten gefunden[4]):

$$a = 0{\cdot}0_3 181792;\quad b = 0{\cdot}0_9 175;\quad c = 0{\cdot}0_{10}35116.$$

Nach den verschiedenen Autoren ergeben sich folgende Volumina des Quecksilbers, die sämmtlich aus REGNAULT's Beobachtungen berechnet sind.

bei	REGNAULT	BOSSCHA	WÜLLNER	LEVY	BROCH (1)	BROCH (2)	BROCH (3)
0°	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	1·000000	1 000000	1·000000
100°	1·018153	1·018241	1·018253	1·018207	1·018263	1·018217	1·018216
200°	1·036811	1·036846	1·036864	1·036755	1·036846	1·036650	1·036646
300°	1·055973	1·055779	1·055961	1.055919	1·055978	1·055506	1·055501

Die Vergleichung der vorstehenden Werthe zeigt, dass bei 100° der REGNAULT'sche Werth zu klein ist. Die Werthe von WÜLLNER stimmen nahe überein mit den Werthen (1) von BROCH. Die Werthe (1) sind von BROCH berechnet, ohne weitere Correctionen[5]) an REGNAULT's Beobachtungen anzubringen. Dagegen sind die Werthe (2) von BROCH ganz beträchtlich kleiner als die Werthe (1). BROCH hat bei den Werthen (2) eine Correction angebracht, um der Wärmeleitung Rechnung zu tragen, welche in dem Verbindungsrohr zwischen der warmen und kalten Quecksilbersäule stattfindet. Diese Correction ist mit

---

[1]) WÜLLNER, POGG. Ann. 153. pag. 440. 1874.

[2]) LEVY, Inauguraldissert. Halle 1881.

[3]) BROCH, Travaux et Mémoires du bureau international des poids et mesures II. 1883.

[4]) Die angegebenen Coëfficienten liefern in der folgenden Tabelle die Werthe unter BROCH (3). Die Werthe von BROCH (1) sind durch die Coëfficienten $a = 0{\cdot}0_3 181798$; $b = 0{\cdot}0_8 4494$; $c = 0{\cdot}0_{10}38824$ bestimmt.

[5]) Mit Ausnahme einer kleinen Correction wegen der Höhenmessung.

einer nicht unbedeutenden Unsicherheit behaftet, so dass hierdurch besonders die Werthe oberhalb 100° unsicher wurden.

BROCH hat schliesslich an den Werthen (2) noch eine kleine Correction angebracht, die sich auf die Temperaturmessung von 100 bezieht. REGNAULT hat die Temperatur der siedenden Wasserdämpfe unter dem Drucke von 760 *mm* Quecksilber in seinem Laboratorium gleich 100° gesetzt. Dieses Laboratorium liegt auf 60 *m* Meereshöhe unter 48° 50′ 14″ Breite. Definirt man die Temperatur 100° als diejenige, welche die Wasserdämpfe bei 760 *mm* Druck bei der Meereshöhe Null unter 45° Breite haben, so ist die hiernach bestimmte Temperatur τ

$$\tau = 1{\cdot}000093176\,t,$$

wenn t die nach REGNAULT's Definition bestimmte Temperatur bezeichnet. Die Werthe (3) bei BROCH enthalten auch diese Correction; diese Werthe zeigen nur sehr kleine Unterschiede gegenüber (2).

Im Folgenden ist der mittlere Ausdehnungscoëfficient von 0° bis t° nach WÜLLNER und BROCH für eine Reihe von Temperaturen mitgetheilt.

Mittlerer Ausdehnungscoëfficient $\beta_{0,t}$ des Quecksilbers von 0 bis t°.

	$\beta_{0,t}$			$\beta_{0,t}$	
Temperatur t	WÜLLNER	BROCH (3)	Temperatur t	WÜLLNER	BROCH (3)
0°	0·00000000	0·00000000	80°	0·00018226	0·00018203
10°	0·00018131	0·00018180	100°	18253	18216
20°	18140	18181	200°	18432	18323
40°	18166	18186	300°	18653	18500
60°	18194	18193			

Eine Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers und der Ausdehnung des betreffenden Glases ergab für den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Quecksilbers zwischen 0° und 100° den Werth von 0·00018163[1]); dieser ist kleiner, als sämmtliche Berechnungen nach REGNAULT, mit Ausnahme der von REGNAULT selbst ausgeführten, ergeben.

Fast gleichzeitig mit REGNAULT wurden von MILITZER[2]) Beobachtungen über die Ausdehnung des Quecksilbers angestellt; dieselben stellen eine sehr vortheilhafte Methode dar und mögen daher hier Erwähnung finden. Es wurden zwei Heberbarometer benutzt, deren offene Schenkel noch um 200 *mm* länger war, als der geschlossene. Jedes Barometer stand so tief in einem Kasten, dass nur die offenen Schenkel hervorragten. Die Temperatur der beiden Kasten wurde geändert und in jedem Falle die Höhe der beiden Barometer gemessen. Diese Methode ist von manchen Mängeln, die der REGNAULT'schen Methode anhaften, frei. Die Versuche MILITZER's erstrecken sich auf das Temperaturintervall von 1·5—22°; der gefundene Werth 0·00001740 ist viel zu klein, wahrscheinlich in Folge nicht genauer Temperaturmessung.

III. Ausdehnung des Wassers.

1) Dichtigkeitsmaximum. Das Wasser besitzt die eigenthümliche Eigenschaft, bei einer bestimmten Temperatur (nahe 4°) ein Maximum seiner Dichtigkeit zu haben. Von diesem Punkte dehnt es sich sowohl bei abnehmender als auch bei wachsender Temperatur aus.

Die einfachste wenn auch nicht genaueste Methode zur direkten Bestimmung des Dichtigkeitsmaximums, die vielfach angewandt ist, besteht darin, dass man in ein thermometerartiges Gefäss Wasser einfüllt, dasselbe langsam abkühlt und

---

[1]) Vergl. Artikel »Thermometrie« pag. 37.

[2]) MILITZER, POGG. Ann. 80, pag. 55. 1851.

beobachtet, bei welcher Temperatur das Wasser in der Röhre seinen niedrigsten Stand erreicht. Da aber bei der Abkühlung des Apparates das Volumen des Gefässes fortwährend abnimmt, so wird unmittelbar vor der Erreichung des Dichtigkeitsmaximums das Wasser in der Röhre trotz der weiteren Volumveränderung des Wassers nicht mehr sinken, weil die Zusammenziehung des Wassers durch jene des Glases verdeckt wird. Dieser Umstand ist deshalb von grosser Bedeutung, weil der Ausdehnungscoëfficient des Wassers in der Nähe von 4° nur etwa $\frac{1}{3}$ von dem cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases ist.

Eine zweite Methode zur Bestimmung des Maximums der Dichtigkeit wurde zuerst von RUMFORD[1]), später von TRALLES[2]), HALLSTRÖM[3]) und DESPRETZ[4]) angewandt. Dieselbe besteht in der Beobachtung zweier Thermometer, welche vertikal über einander in einem Kasten so aufgestellt sind, dass das eine in der Nähe des Bodens, das andere in der Nähe der Oberfläche des den Kasten füllenden Wassers sich befindet. Wird dieser Kasten, der eine etwas höhere Temperatur als 4° hat, in eine Umgebung gebracht, deren Temperatur niedriger als 4° ist, so werden beide Thermometer nicht gleichmässig sinken. Da das leichtere Wasser nach oben steigt, so wird das obere Thermometer so lange eine höhere Temperatur als das andere Thermometer zeigen, als das wärmere Wasser das leichtere ist. Ist die Abkühlung so weit vorgeschritten, dass das kältere Wasser das leichtere wird, so wird das obere Thermometer eine niedrigere Temperatur als das andere ergeben. Die Beobachtung besteht also darin, zu constatiren, bei welcher Temperatur die Temperaturdifferenz der beiden Thermometer Null wird. Das Resultat dieser Beobachtungen ist, dass das Maximum der Dichtigkeit nahe bei 4° liegt.

Besonders DESPRETZ machte eine sehr genaue Versuchsreihe, indem er in ein Gefäss vier Thermometer seitlich einführte und für alle Thermometer die Beobachtungen machte. Aus der Vergleichung des Ganges der Thermometer, die durch Curven dargestellt werden, lässt sich mit grosser Genauigkeit das Maximum der Dichtigkeit ableiten. DESPRETZ fand dasselbe bei 3·974°. EXENR[5]) hat die Versuche DESPRETZ's wiederholt, dabei aber die Temperaturmessung durch Thermoelemente vorgenommen; er fand das Dichtigkeitsmaximum des Wassers bei 3·945°. — Andere Beobachtungen zeigen grössere Differenzen:

Beobachter	HALLSTRÖM[6])	DESPRETZ[6])	RUDBERG[6])	MUNKE[6])	KOPP[7])
Temperatur	4·108	3·974	4·020	3·934	4·08
	ROSETTI[8])	EXNER[5])	WEBER[9])		
	4·07	3·975	4·10.		

Das Mittel dieser Werthe ist 4·04°, wenn man dem WEBER'schen Resultat aus dem unten angegebenen Grunde das dreifache Gewicht beilegt.

1) RUMFORD, GILB. Ann. 20, pag. 369. 1805.

2) TRALLES, GILB. Ann. 27, pag. 263. 1807.

3) HALLSTRÖM, POGG. Ann. 9, pag. 530. 1827.

4) DESPRETZ, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5 (1836); 68, pag. 296 (1838).

5) EXNER, Sitzb. d. Wien. Acad. (2) 73 (1873).

6) Repertorium der Physik von DOVE I., pag. 146.

7) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. 1 u. 223. 1847. — Der obige Werth ist aus KOPP's Formel für die Ausdehnung des Wassers abgeleitet.

8) ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 260. 1871.

9) WEBER, Bericht der Commission zur Untersuchung der deutschen Meere, pag. 1. — Beibl. 2, pag. 696. 1878. — Der Verfasser wandte drei verschiedene Methoden an und erhielt 4·09; 4·14; 4·08. Das Mittel dieser Werthe ist 4·10.

VAN DER WAALS[1]) hat die Frage erörtert, welchen Einfluss der Druck auf die Temperatur, bei der das Wasser ein Dichtigkeitsmaximum zeigt, ausübt. Bei dem Druck von einer Atmosphäre sei die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums gleich 4·08° Nach den Versuchen von GRASSI ist der Compressibilitätscoëfficient des Wassers bei 3·5° grösser als bei 4·08. Comprimirt man daher Wasser von 4·08°, und von 3·5°, so ist bei gleicher Drucksteigerung die Volumabnahme bei 3·5° grösser als bei 4·08. Es wird desshalb für einen bestimmten Druck bei 3·5 und bei 4·08° das Wasser ein gleiches Volumen erhalten; wenn aber der Druck noch weiter steigt, wird das Volumen bei 3·5° kleiner als bei 4·08°; d. h. das Minimum des Volumens liegt bei einem höheren Druck bei einer tieferen Temperatur als bei 4·08°.

Aus den Ausdehnungscoëfficienten von KOPP und den Compressibilitätscoëfficienten von GRASSI hat VAN DER WAALS die Temperaturen des Dichtigkeitsmaximums für verschiedene Drucke berechnet:

Druck in Atmosphären	0	1	1·75	2·85	4 06	5·5	6·9	8·6	10·5
Temperatur	4·18	4·08	4·0	3·9	3·8	3·7	3·6	3·5	3·4

Durch Versuche konnte VAN DER WAALS bestätigen, dass in der That bei höherem Druck das Dichtigkeitsmaximum bei einer niedrigeren Temperatur liegt.

2) Bei der Bestimmung der Ausdehnung des Wassers lässt sich die direkte Methode, welche auf dem Princip der communicirenden Röhren beruht und unmittelbar das Verhältniss der Dichten bei zwei Temperaturen liefert, desshalb nicht anwenden, weil das Wasser an den Gefässwänden adhärirt. Alle anderen Methoden setzen die Kenntniss der Ausdehnung eines anderen Körpers voraus. Es ist hierzu fast immer Glas gewählt und daher die Ausdehnung des benutzten Glases zuerst ermittelt.

Man hat dann die Ausdehnung des Wassers nach zwei Methoden bestimmt, nach einer hydrostatischen und nach einer dilatometrischen. Nach der hydrostatischen Methode beobachtet man den Gewichtsverlust, den derselbe Körper in Wasser von verschiedener Temperatur erleidet. Ist dieser Gewichtsverlust bei 0° gleich P_0, bei t° gleich P_t, und ist das Volumen des Körpers bei 0° gleich Φ_0, bei t° gleich Φ_t, so hat man, wenn s_0 resp. s_t die Dichtigkeit des Wassers bei 0 und t° bezeichnet,

$$\Phi_0 \cdot s_0 = P_0; \quad \Phi_t \cdot s_t = P_t.$$

Daher

$$\frac{s_0}{s_t} = \frac{P_0}{P_t} \cdot \frac{\Phi_t}{\Phi_0} = V_t,$$

wenn V_t das Volumen des Wassers bei t°, bezogen auf das Volumen bei 0° als Einheit bedeutet.

Nach der zweiten Methode wird die scheinbare Ausdehnung des Wassers in einem thermometerartigen Gefäss, Dilatometer, beobachtet und hieraus die wahre Ausdehnung berechnet.

Nach der hydrostatischen Methode sind besonders von HALLSTRÖM[2]), HAGEN[3]) und MATTHIESSEN[4]) Versuche angestellt.

---

[1]) VAN DER WAALS, Beibl. 1, pag. 511. 1877.

[2]) HALLSTRÖM, POGG. Ann. 1, pag. 129. 1824. In diesen Abhandlungen findet man eine Darstellung der älteren Beobachtungen.

[3]) HAGEN, Berl. Ber. pag. 1. 1855.

[4]) MATTHIESSEN, POGG. Ann. 128, pag. 512. 1866.

Die dilatometrische Methode benutzten DESPRETZ[1]), PIERRE[2]), KOPP[3]), JOLLY[4]), und ROSETTI[5]).

Das allgemeine Resultat dieser Untersuchungen ist zunächst, dass die Ausdehnung des Wassers in den verschiedenen Temperaturintervallen sehr verschieden ist, so dass, wenn man für das ganze Temperaturintervall nur eine Formel aufstellen will, diese sehr complicirt wird. KOPP hat für die Ausdehnung des Wassers vier Formeln, von denen jede das Intervall von 25° umfasst, aufgestellt; HALLSTRÖM und JOLLY verwenden drei Formeln; ROSETTI hat durch seine Formel das ganze Intervall von —5° bis +100° darzustellen gesucht. Wir sehen davon ab, diese Formeln hier mitzutheilen, wollen aber des Vergleichs halber eine kleine Zusammenstellung machen, um die noch vorhandenen Unterschiede bei den verschiedenen Beobachtungen zu zeigen; das Volumen bei 4° ist in der folgenden Tabelle überall als Einheit angenommen.

Volumen des Wassers[6]); bei 4° gleich 1.

Temperatur	HAGEN	MATTHIESEN	PIERRE	KOPP	JOLLY	ROSETTI	VOLKMANN[7])	THIESEN[8])
0°	1·000127		111	115	124	136	122	127
4°	1·000000	0	0	0	0	0	0	0
10°	1·000269	271	278	258	257	246	261	265
20°	1·001721	1814	1742	1721	1740	1742	1731	1751
30°	1·00425	434	424	424	425		425	431
40°	1·00771	773	770	772	765	774	770	773
50°	1·01199	1197	1202	1198	1190	1191	1197	1201
60°	1·01701	1696	1734	1682	1698	1686	1694	1697
70°	1·02267	2265	2318	2250	2272	2253	2261	2260
80°	1·02893	2895	2962	2885	2903	2884	2891	2890
90°	1·03571	3581	3657	3569	3587	3566	3574	3574
100°	1·04297	4316	4395	4330	4316	4311	4323	4315

Die beiden letzten Reihen von VOLKMANN und THIESEN, die Mittelwerthe verschiedener Beobachter darstellen, weichen nur mehr wenig von einander ab.

In der folgenden Tabelle ist die Dichtigkeit des luftfreien Wassers, bezogen

1) DESPRETZ, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5. 1836; 70, pag. 5. 1839.

2) PIERRE, Ann. de chim. et de phys. (3) 15, pag. 325 (1845). Die Beobachtungen von PIERRE wurden durch FRANKENHEIM berechnet. Ann. de chim. et de phys. (3) 37, pag. 74. 1873; POGG. Ann. 86, pag. 451. 1852.

3) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. 1 u. 223. 1847; 92, pag. 42. 1854.

4) JOLLY, Ber. der Acad. zu München, pag. 141. 1864. HENRICI hat Beobachtungen mit dem Pyknometer ausgeführt, die in der Abhandlung JOLLY's mitgetheilt sind.

5) ROSETTI, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 258. 1871.

6) In der Tabelle sind bei den einzelnen Beobachtern mit Ausnahme von HAGEN nur die Decimalen angegeben, die von Null verschieden sind.

7) VOLKMANN, WIED. Ann. 14, pag. 260. 1881. Die Werthe sind als Mittelwerthe verschiedener Beobachter berechnet. VOLKMANN giebt in dieser Abhandlung eine kritische Uebersicht der vorhandenen Versuchsresultate.

8) Die Werthe bis 35° sind nach den Beobachtungen von THIESEN, SCHEEL und MAREK Mittelwerthe; sie stellen das Volumen des luftfreien Wassers dar, die Temperatur nach dem Quecksilberthermometer aus Jenaer Normalglas oder französischem Hartglas gemessen. Oberhalb 35° sind die Volumen nach der Beobachtung von MATTHIESEN und ROSETTI berechnet.

auf das Volumen bei 4° als Einheit, bis zu 30° angegeben. Die Temperatur bezieht sich auf das Wasserstoffthermometer[1]).

Dichtigkeit des luftfreien Wassers[2]).

Temperatur	Dichtigkeit	Temperatur	Dichtigkeit	Temperatur	Dichtigkeit
0°	0·9998767	10°	0·9997327	20°	0·9982339
1°	9314	11°	6391	21°	0205
2°	9700	12°	5321	22°	0·9977972
3°	9928	13°	4123	23°	5639
4°	1·0000000	14°	2797	24°	3207
5°	1·9999919	15°	1347	25°	0681
6°	9689	16°	0·9989776	26°	0·9968061
7°	9312	17°	8087	27°	5353
8°	8792	18°	6282	28°	2558
9°	8128	19°	4365	29°	0·9959679
10°	7327	20°	2339	30°	6720

Die Dichtigkeit des lufthaltigen Wassers ist etwas kleiner als diejenige des luftfreien Wassers; von 20° an ist die Differenz aber unmerklich. Bezeichnet man die Dichtigkeit des luftfreien Wassers mit d_f, diejenige des lufthaltigen Wassers mit d_l, so ist

Temperatur	0°	2°	4°	6°	8°	10°	12°	14°	16°	18°	20°
$10^7 (d_f - d_l)$	25	29	32	33	34	32	29	25	19	12	4

Der Maximalunterschied bei 8° beträgt also nur 3·4 Einheiten der 6. Decimale.

HIRN[3]) hat die Ausdehnung des Wassers bei Temperaturen über 100° untersucht. Da die Wasserdämpfe bei 100° schon den Druck einer Atmosphäre besitzen, muss man in höheren Temperaturen starke Drucke anwenden, um das Verdampfen des Wassers zu verhindern. HIRN untersuchte das Wasser, während es unter dem Druck von etwa 10 *m* Quecksilber stand. Ein gusseisernes Gefäss von etwa 2 *l* Inhalt communicirte durch ein enges Rohr von 1 *m* Länge mit einem darüber befindlichen cylindrischen Gefäss aus Kupfer von etwa 8 *l* Inhalt. Vom Boden des gusseisernen Gefässes stieg nach zwei Biegungen ein Rohr vertikal in die Höhe bis zu 10·5 *m*; dieses Rohr war oben offen und hatte einen Ausguss. Zunächst wurde das untere Gefäss mit Quecksilber, dann das Kupfergefäss durch eine obere Oeffnung mit Wasser gefüllt, diese Oeffnung geschlossen und endlich das vertikale Rohr vollständig mit Quecksilber gefüllt.

---

1) Das Quecksilberthermometer	Temperatur										
	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
aus Jenaer Normalglas,	0·000	0·056	0·091	0·109	0·111	0·103	0·086	0·064	0·041	0·018	0·000
aus französischem Hartglas von TONNELOT	0·000	0·052	0·085	0·102	0·107	0·103	0·090	0·072	0·050	0·026	0·000

zeigt um die angegebenen Beträge gegen das Wasserstoffthermometer zu hoch. W. MAREK, Zeitschr. f. Instrkde. 10, pag. 283. 1890.

2) W. MAREK, WIED. Ann. 44, pag. 171. 1891.

3) HIRN, Ann. de chim et de phys. (4) 10, pag. 32. 1867.

Die Oeffnung des Kupfergefässes wurde durch ein Rohr geschlossen, welches in das Wasser tauchte und das dazu diente, ein Thermometer aufzunehmen und letzteres gegen den im Innern des Kupfercylinders herrschenden Druck zu schützen. Wird jetzt der Kupfercylinder mit dem Wasser erwärmt, so dehnt sich letzteres aus und treibt eine entsprechende Menge Quecksilber aus der oberen Oeffnung des vertikalen Rohres; aus dem Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers lässt sich dann die Ausdehnung des Wassers berechnen. Der ganze Apparat stellt also ein grosses Ausflussthermometer dar.

Setzt man das Volumen des Wassers bei 0° = 1, so ist zwischen 100° und 200° das Volumen

$$V_t = 1 + 0{\cdot}0_3 10867875 \cdot t + 0{\cdot}0_5 30073653\, t^2 + 0{\cdot}0_8 28730422\, t^3 - 0{\cdot}0_{11} 66457031\, t^4.$$

Hiermit werden die Volumina des Wassers bei

100°	1·04315
120°	1·05992
140°	1·07949
160°	1·10149
180°	1·12678
200°	1·15777

Die Ausdehnung wächst also stark mit der Temperatur; der mittlere Ausdehnungscoëfficient zwischen 100° und 120° ist 0·00080, der mittlere zwischen 180° und 200° aber 0·00155, d. h. fast doppelt so gross.

Schon vor HIRN hat WATERSTON[1]) die Ausdehnung des Wassers über 100° untersucht. Das Wasser war in einer graduirten, dickwandigen, geschlossenen Glasröhre enthalten, wodurch die Verdampfung beschränkt war. Die Röhre wurde in vertikaler Stellung erhitzt und bei bestimmten Temperaturen wurde das Volumen des Wassers abgelesen. Dem so beobachteten Wasservolumen ist eine Correction für die sich oberhalb des Wassers bildende Dampfmenge beizufügen; diese ergiebt sich aus dem bekannten Volumen des Dampfraumes und der Dichte des Dampfes bei der betreffenden Temperatur.

Die Volumina des Wassers zwischen 0° und 320° waren folgende; das Volumen des Wassers bei 4° ist gleich 1 gesetzt.

Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers
0°	1·0001	220°	1·1986
100	1·0433	240	1·2397
120	1·0609	260	1·2896
140	1·0813	280	1·3479
160	1·1046	300	1·4181
180	1·1309	320	1·5098
200	1·1612		

Diese Volumina sind grösser als die entsprechenden nach HIRN; die HIRN'sche Methode ist aber an Exaktheit jener von WATERSTON überlegen.

Bei einiger Vorsicht ist es möglich, das Wasser auch unterhalb 0° noch flüssig zu erhalten und die Ausdehnung auch unterhalb 0° weiter zu verfolgen. DESPRETZ, PIERRE und WEIDNER[2]), letzterer ebenfalls mit Hilfe von Dilatometern, haben diese Untersuchung durchgeführt; die folgende Tabelle giebt die Mittelwerthe an.

---

[1]) WATERSTON, Phil. Mag. (4) 21, pag. 401 (1861) u. 26, pag. 116 (1893).

[2]) WEIDNER, POGG. Ann. 29, pag. 300. 1866.

Temperatur	Volumen des Wassers	Temperatur	Volumen des Wassers
+ 4°	1·000000	— 4°	1·000556
3	9	— 5	702
2	33	— 6	890
1	69	— 7	1096
0	125	— 8	1328
— 1	212	— 9	1586
— 2	309	— 10	1·001855
— 3	1·000422		

Bei (—5°) hat das Wasser nahe das gleiche Volumen wie bei (+15°); bei (—10°) nahe das gleiche Volumen wie bei (+20·5°).

V. Ausdehnungen der Lösungen und Mischungen, welche Wasser enthalten.

Ebenso wie das Wasser haben auch die Lösungen und Mischungen, die Wasser enthalten, ein Maximum ihrer Dichtigkeit, wenigstens so lange, als das Wasser in den Flüssigkeiten vorherrschend ist. Die Salzlösungen bieten in Bezug auf die Frage des Dichtigkeitsmaximum dadurch ein besonderes Interesse, weil das Meerwasser als eine Salzlösung zu betrachten ist und es von Wichtigkeit für die Meeresströmungen ist, die Kenntniss der Dichtigkeitsänderung des Wassers zu besitzen.

Die Dichtigkeit der Salzlösungen wurde besonders von Ermann[1]), Despretz[2]), Karsten[3]), Marignac[4]) und Rosetti[5]) untersucht. Es hat sich hierbei ergeben, dass das Dichtigkeitsmaximum bei Salzlösungen tiefer liegt als beim Wasser und dass die Temperaturerniedrigung, die für das Maximum durch das Salz herbeigeführt wird, nahezu der gelösten Salzmenge proportional ist. Ebenso wie die Temperatur des Dichtigkeitsmaximum durch Salze erniedrigt wird, wird auch die Temperatur des Gefrierens heruntergedrückt. Es sind diese Temperaturen besonders von Rüdorff[6]) untersucht, welcher zeigte, dass die Temperaturerniedrigung der gelösten Salzmenge proportional ist. Das Nähere ist beim Kapitel über Salzlösungen nachzusehen.

Die von Rosetti für Lösungen von Chlornatrium gewonnenen Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gewichtsmenge Salz, die in 100 Thln. Wasser gelöst ist. p	Dichtigkeit bei 0°	Maximum der Dichtigkeit	Temperatur des Dichtigkeitsmaximum T	Temperatur des Gefrierens t
0	1·000000	1·000130	+ 4·00	0·00
1	1·007634	1·007166	+ 1·77	— 0·65
2	1·015366	1·015367	— 0·58	— 1·27
4	1·030669	1·030890	— 5·63	— 2·60
6	1·045975	1·046952	— 11·07	— 3·91
8	—	1·067102	— 16·62	— 5·12

Aus diesen Zahlen geht zunächst hervor, dass die Temperatur T des Dichtigkeitsmaximum sehr viel stärker durch die gelösten Salze heruntergedrückt wird, als die Gefriertemperatur t. Während beim Wasser und bei jenen Lösungen,

1) Ermann, Pogg. Ann. 41, pag. 72. 1872.
2) Despretz, Ann. de chim. et de phys. 62, pag. 5 (1836); 73, pag. 296 (1839).
3) Karsten, Karsten's Archiv 19, pag. 1. 1846.
4) Marignac, Archives sc. phys. (2) 39, pag. 217, 273. 1870.
5) Rosetti, Pogg. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 273 (1871).
6) Rüdorff, Pogg. Ann. 114, pag. 63. (1861.)

die nicht mehr als 2% Salz enthalten, die Temperatur $T > t$ ist, ist bei stärkeren concentrirten Lösungen $T < t$. So wird bei einer 3proc. Chlornatriumlösung T gleich $-3{\cdot}24°$, während t schon bei $-1{\cdot}9°$ liegt. Ganz ähnlich wie bei dieser Lösung liegen nach den Untersuchungen von DESPRETZ und ROSETTI auch die beiden Punkte bei dem Meerwasser. ROSETTI fand, dass je nach der Jahreszeit das Dichtigkeitsmaximum des Wassers im adriatischen Meere bei $-3{\cdot}21°$ bis $-3{\cdot}90°$ lag, und dass die Gefriertemperatur $-1{\cdot}90$ bis $-2{\cdot}10°$ war.

Bildet man aus den mitgetheilten Werthen den Quotienten $\frac{t}{p}$, so findet man, dass derselbe constant ist, dass also die Gefriertemperatur proportional der gelösten Salzmenge fällt.

Bildet man ferner den Quotienten aus der Temperaturerniedrigung des Dichtigkeitsmaximums und der gelösten Salzmange, nämlich

$$\frac{4-T}{p},$$

so ergiebt sich, dass derselbe mit wachsendem p etwas zunimmt.

Die früheren Zahlen für Chlornatrium ergeben:

p	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$
0	—	—
1	−0·65	2·23
2	−0·63	2·29
4	−0·65	2·41
6	−0·65	2·51
8	−0·64	2·58
Mittel	−0·64	2·40

ROSETTI erhielt für andere Salze folgende Mittelwerthe.

Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$	Salz	$\frac{t}{p}$	$\frac{4-T}{p}$
Chlornatrium	−0·64	2·40	Schwefelsaures Natron .	−0·30	2·27
Chlorcalcium	−0·43	1·61	Kohlensaures Kali . .	−0·30	2·21
Schwefelsaures Kali . .	−0·23	1·70	Kohlensaures Natron .	−0·39	2·93

Dieselbe Regelmässigkeit[1]) wie bei Salzlösungen zeigt sich auch bei den Mischungen von Wasser und Alkohol, und von Wasser und Schwefelsäure, wie DESPRETZ nachgewiesen hat. Die Erniedrigung des Gefrierpunkts unter 0° und das Dichtigkeitsmaximum unter 4° ist nahezu proportional der in der Mischung vorhandenen Menge von Alkohol oder Schwefelsäure. Auch hier ist die Erniedrigung, die der Gefrierpunkt erfährt, viel geringer als jene, welche die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums erleidet.

Die Ausdehnung der Salzlösungen ist von MARIGNAC bis zur Temperatur von 30° untersucht. Es ergiebt sich, dass der Ausdehnungscoëfficient der Lösung grösser als der des Wassers ist; indessen wächst dieser Unterschied nicht so schnell, wie die gelöste Salzmenge zunimmt. Daher ist der Ausdehnungscoëfficeint einer Lösung grösser als der mittlere Ausdehnungscoëfficient, den man erhält, wenn man sich die Lösung aus der Mischung einer concentrirteren Lösung mit Wasser entstanden denkt. Es ist diese Thatsache von Bedeutung für die Abhängigkeit der Concentration von der Temperatur. Mischt man nämlich eine

[1]) Der Zusammenhang der Grössen $\frac{t}{p}$ mit dem Molekulargewicht gehört zum Kapitel der Gefrierpunktserniedrigungen; vergl. den entsprechenden Artikel.

alzlösung mit Wasser, so tritt Contraction ein. Aus der eben angegebenen igenschaft folgt, dass die Contraction, welche bei Mischung einer Lösung mit Vasser eintritt, mit wachsender Temperatur abnimmt.

Einige Werthe, welche MARIGNAC für Lösungen von Chlornatrium erhalten at, mögen hier folgen:

Gewicht des gelösten Salzes in 100 Thln. Wasser	Volumen der Lösuung bei		
	0°	10°	20°
26	1·000000	1·003764	1·007776
13	1·000000	1·002812	1·006103
6·5	1·000000	1·001833	1·004417
3·5	1·000000	1·001084	1·003134
0·00	1·000000	1·000124	1·001615

Die Ausdehnung der Mischungen von Wasser und Alkohol ist mehrfach ntersucht; besonders zahlreich sind die Bestimmungen des specifischen Gewichts erschiedener Mischungen für mittlere Temperaturen. Wir geben die specifischen ewichte innerhalb der Temperaturgrenzen 15° und 30° nach BAUMHAUER[1]).

Volumprocente Alkohol in 100 Volumen Mischung	Dichtigkeit der Mischung, bezogen auf Wasser von 4° als Einheit			
	15°	20°	25°	30°
100	0·7941	0·7899	0·7857	0·7814
95	0·8159	0·8117	0·8057	0·8032
90	0·8338	0·8297	0·8255	0·8212
80	0·8636	0·8594	0·8553	0·8511
70	0·8897	0·8857	0·8816	0·8775
60	0·9131	0·9092	0·9053	0·9013
50	0·9338	0·9302	0·9265	0·9228
40	0·9512	0·9480	0·3447	0·9413
30	0·9646	0·9621	0·9595	0·9567
20	0·9751	0·9731	0·9717	0·9698
10	0·9857	0·9846	0·9833	0·9818
0	0·9991	0·9982	0·9971	0·9957

V. Ausdehnung anderer Flüssigkeiten.

Die Untersuchung der Ausdehnung ist besonders von PIERRE[2]), KOPP[3]) und ANKENHEIM[4]) für eine grosse Reihe von Flüssigkeiten durchgeführt; später haben GININ[5]), ZANDER[6]), PINETTE[7]), DOBRINER[8]), GARTENMEISTER[9]) und ELSÄSSER[10]) ese Untersuchungen theils controllirt, theils erweitert. Ein Dichtigkeitsmaximum

1) BAUMHAUER, POGG. Ann. 110, pag. 659. 1860.

2) PIERRE, Ann. de chim. (3) 15, pag. 325. 1845; (3) 19, pag. 193. 1847; (3) 21, g. 336. 1847; (3) 30, pag. 5; (3) 31, pag. 118. 1851; (3) 33, pag. 199 (1851. — LIEB. n. 56, pag. 139. 1845; 64, pag. 159. 1848; 80, pag. 225. 1851.

3) KOPP, POGG. Ann. 72, pag. 1 u. 223. 1847. — LIEB. Ann. 93, pag. 129. 1855; 94, g. 257. 1855; 95, pag. 307. 1855; 98, pag. 367. 1856; Ann. de chim. (3) 47, pag. 412. 1855.

4) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 72, pag. 422. 1847.

5) LUGININ, Ann. de chim. (4) 11, pag. 453. 1867. — LIEB. Ann. Suppl. 5, pag. 295. 1867.

6) ZANDER, LIEB. Ann. 214, pag. 138. 1882; 223, pag. 56. 1884.

7) PINETTE, LIEB. Ann. 243, pag. 32. 1888.

8) DOBRINER, LIEB. Ann. 243, pag. 1. 1888.

9) GARTENMEISTER, LIEB. Ann. 233, pag. 249 1886.

10) ELSÄSSER, LIEB. Ann. 218, pag. 302. 1883.

zeigte sich bei keiner der untersuchten Flüssigkeiten. Für gewisse Gruppen Flüssigkeiten wurden Regelmässigkeiten gefunden, die später erwähnt wer In den meisten Fällen wurden Dilatometer zur Bestimmung der Ausdehn benutzt. Es zeigte sich, dass sich das Volumen der Flüssigkeit bei der Ten ratur t durch eine Gleichung von der Form

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$

darstellen lässt, wenn das Volumen bei 0° als Einheit gesetzt wird.

Im Folgenden sind die Werthe der Constanten a, b, c für einige Flüs keiten[1]) zusammengestellt. Zugleich ist die Dichtigkeit der Flüssigkeit bei angegeben und der Siedepunkt unter dem Drucke von 760 *mm* Quecksil letzterer nur in ganzen Graden ausgedrückt.

Tabelle der Ausdehnungscoëfficienten, der Dichtigkeit und de Siedepunkte einiger Flüssigkeiten.

Namen der Flüssigkeiten	Chemische Zusammensetzung	Dichtigkeit bei 0°	Siedepunkt bei 760 *mm* Druck	Constanten a b c	Beobachter
Aethyläther . .	$C_4H_{10}O$	0·73658	34°	$0{\cdot}0_2 148026$ $0{\cdot}0_5 350316$ $0{\cdot}0_7 27007$	Kopp
				$0{\cdot}0_2 151324$ $0{\cdot}0_5 235918$ $0{\cdot}0_7 400512$	Pierre
Aethylalkohol .	C_2H_6O	0·80950	78°	$0{\cdot}0_2 104139$ $0{\cdot}0_6 7836$ $0{\cdot}0_7 17618$	Kopp
Aceton . . .	C_3H_6O	0·81440	56°	$0{\cdot}0_2 134810$ $0{\cdot}0_5 2609$ $0{\cdot}0_7 115592$	Kopp
Anilin	C_6H_7N	1·038	184°	$0{\cdot}0_3 8173$ 0·0„9191 $0{\cdot}0_9 6278$	Kopp
Benzol . . .	C_6H_6	0·899	80°	$0{\cdot}0_2 117626$ $0{\cdot}0_5 127755$ $0{\cdot}0_8 80648$	Kopp
Phenol . . .	C_6H_6O	1·072	180°	$0{\cdot}0_3 8340$ $0{\cdot}0_6 10732$ $0{\cdot}0_8 4446$	Pinette
Schwefelkohlenst.	CS_2	1·2931	47°	$0{\cdot}0_2 113980$ $0{\cdot}0_5 137065$ $0{\cdot}0_7 19122$	Pierre
Terpentinöl . .	$C_{10}H_{16}$	—	160°	$0{\cdot}0_3 9003$ $0{\cdot}0_5 19595$ $0{\cdot}0_8 44998$	Kopp
Thymol . . .	$C_{10}H_{14}O$	1·032	230°	$0{\cdot}0_3 84369$ $0{\cdot}0_6 26625$ $0{\cdot}0_8 35957$	Pinette

[1]) Für eine grössere Anzahl von Flüssigkeiten findet man die Constanten in den kalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, 2. Aufl. 1894.

Bei der Vergleichung der Volumina verschiedener Flüssigkeiten handelt es sich um zwei Fragen: 1) Existirt ein Zusammenhang zwischen dem Volumen einer Flüssigkeit und der chemischen Zusammensetzung? 2) Zeigen die Ausdehnungscoëfficienten verschiedener Flüssigkeiten eine Beziehung zu einander?

Um über die erste Frage Aufschluss zu erhalten, ist zunächst zu entscheiden, bei welcher Temperatur die Vergleichung der Volume stattfinden soll. Da die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit der Temperatur verschieden ist, ist auch das Volumverhältniss zweier constanter Flüssigkeitsmengen selbst eine Function der Temperatur. Man hat jene Temperaturen als Vergleichstemperaturen gewählt, bei denen die Flüssigkeiten die gleiche Dampfspannung besitzen, (correspondirende Temperaturen). Da aber die Spannungscurve nur für wenige Flüssigkeiten untersucht ist, beschränkt man gewöhnlich die Vergleichung der Volume auf die normalen Siedetemperaturen (Druck 760 *mm* Quecksilber).

Die zu vergleichenden Volume werden dann weiter gewöhnlich auf das Molekulargewicht bezogen. Haben zwei Flüssigkeiten die Molekulargewichte p resp. P, die Siedepunkte t resp. T und die diesen Temperaturen entsprechenden specifischen Gewichte s_t resp. S_T, so sind die Volume der genannten Gewichtsmengen

$$\frac{p}{s_t} \quad \text{und} \quad \frac{P}{S_T}.$$

Ist das specifische Gewicht der Flüssigkeiten bei 0° s_0 resp. S_0, und ist die Ausdehnung derselben durch die Gleichungen

$$v_t = 1 + at + bt^2 + ct^3$$
$$V_T = 1 + AT + BT^2 + CT^3$$

bestimmt, so ist

$$s_t = \frac{s_0}{v_t} \quad \text{und} \quad S_T = \frac{S_0}{V_T}.$$

Daher erhält man für die beiden Volumina

$$\frac{p}{s_0}(1 + at + bt^2 + ct^3) \quad \text{und} \quad \frac{P}{S_0}(1 + AT + BT^2 + cT^3).$$

Die so bestimmten Volume bezeichnet man als die Molekularvolume oder auch als die specifischen Volume[1]) der Flüssigkeiten.

Da die Molekulargewichte die Gewichtsverhältnisse der Moleküle angeben, so bestimmen die Molekularvolume die Volumverhältnisse, welche die Moleküle einnehmen. Es würde das Molekularvolumen direkt dem Volumen des betrachteten Moleküls proportional sein, wenn die Moleküle in einer Substanz ohne Zwischenraum unmittelbar aneinander lagerten. Da dies anzunehmen aber nicht erlaubt ist, so lässt sich dem Molekularvolumen nur die Bedeutung zuschreiben, dass dasselbe dem Rauminhalt proportional ist, welches das Molekül für sich beansprucht, ohne diesen Raum aber vollständig auszufüllen.

Bei der Vergleichung der Molekularvolume hat sich zunächst ergeben, dass die Molekularvolume isomerer Verbindungen, d. h. solcher, die eine gleiche, atomistische Zusammensetzung haben, oft nur geringe Unterschiede zeigen. Einige Beispiele mögen dies beweisen.

---

[1]) Mit dem Ausdruck »specifisches Volumen« wird rationeller das Volumen der Gewichtseinheit bezeichnet. Wir werden im Folgenden den Ausdruck Molekularvolumen gebrauchen, sobald der obige Ausdruck, der sich auf das Molekulargewicht bezieht, gemeint ist; unter dieser Voraussetzung ist das Molekularvolumen gleich dem specifischen Volumen (bezogen auf die Gewichtseinheit) multiplicirt mit dem Molekulargewicht.

Isomere Verbindungen.

Substanz	Formel	Siedepunkt	Molecular-volumen	Differenz in Proc.
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	118·0	63·8	1·7
Methylformiat . .	„	32·5	62·7	
Buttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	162·5	108·2	1·8
Aethylacetat . . .	„	77·5	106·2	
Butylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	117	101·9	3·1
Methylpropyläther .	„	38·9	105·1	

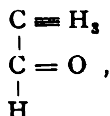
Die durch Beobachtungsfehler, Unreinheit der Präparate etc. bedingten Fehler betragen etwa 1%; es folgt also aus den wenigen oben angeführten Werthen, dass die Molekularvolume isomerer Verbindungen nicht vollständig gleich sind[1]).

Ein zweites Resultat der Vergleichung der Molekularvolume ist, dass bei homologen Reihen der gleichen Zusammensetzungsdifferenz ungefähr die gleiche Differenz der Molekularvolume entspricht. Im Folgenden sind als Beispiele die normalen Alkohole und die normalen Fettsäuren angegeben.

Normale Alkohole				Normale Fettsäuren			
Formel	Siedepunkt	Molecular-volumen	Differenz	Formel	Siedepunkt	Molecular-volumen	Differenz
CH_4O . .	66°	42·6		CH_2O_2 .	101°	41·0	
			19·7				22·8
C_2H_6O . .	78°	62·3		$C_2H_4O_2$.	118°	63·8	
			19·0				21·9
C_3H_8O . .	97°	81·3		$C_3H_6O_2$.	141°	85·7	
			20·5				22·5
$C_4H_{10}O$ . .	117°	101·8		$C_4H_8O_2$.	162°	108·2	
			21·6				21·7
$C_5H_{12}O$ . .	138°	123·4		$C_5H_{10}O_2$.	185°	129·9	
			22·6				22·7
$C_6H_{14}O$ . .	157°	146·0		$C_6H_{12}O_2$.	204°	152·6	
			21·9				21·6
$C_7H_{16}O$ . .	176°	167·9		$C_7H_{14}O_2$.	223°	174·2	
			22·4				23·4
$C_8H_{18}O$ . .	195°	190·3		$C_8H_{16}O_2$.	236°	197·6	

Für die normalen Alkohole entspricht der Zusammensetzungsdifferenz CH_2 die mittlere Differenz 21 im Molekularvolumen; es kommen aber Abweichungen bis zu 2 Einheiten vor; für die normalen Fettsäuren ist die Differenz etwas grösser.

Geht man von der Voraussetzung aus, dass jedem Bestandtheil in einer Verbindung immer das gleiche Volumen entspricht, so wird das Molekularvolum einer Substanz aus der Summe der Atomvolume berechnet werden können. KOPP hat aus zahlreichen Beobachtungen diese Atomvolume zu berechnen versucht, dabei aber schon gefunden, dass gewisse Elemente ein verschiedenes Atomvolumen beanspruchen, je nach Art, wie sie mit den übrigen Atomen in dem Molekül verbunden sind. So fand er für den Sauerstoff das Atomvolumen 12·2, wenn er doppelt gebunden ist, wie z. B. im Aldehyd,



1) Eine grössere Anzahl von Beobachtungen und eine sehr vollständige Darstellung der zahlreichen Untersuchungen über Molekularvolume findet man in »GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie«, I. Bd. 3. Abtheilung, Braunschweig 1893, von A. HORSTMANN. Der Verfasser zeigt hier auch, welche Resultate sich ergeben, wenn man das Molekularvolumen nicht auf die Siedepunkte der einzelnen Substanzen, sondern für alle auf die gleiche Temperatur, 0°, bezieht.

dagegen ergab sich das Atomvolumen des Sauerstoffs gleich 7·8, wenn er einfach gebunden ist, wie z. B. im Wasser, H — O — H. KOPP konnte in der That zeigen, dass für eine grosse Anzahl von Substanzen das Molekularvolumen aus den von ihm bestimmten Atomvolumen berechnet werden konnte mit einer Genauigkeit, die mässigen Ansprüchen genügte. Die weitere Entwickelung der Chemie, besonders der organischen, die zahlreiche früher nicht bekannte Verbindungen darstellte, hat aber bewiesen, dass die einfachen Grundlagen, von denen KOPP ausging, nicht zutreffend sind, oder dass die Molekularvolume nicht als die Summe constanter Atomvolume betrachtet werden können, auch wenn man für gewisse Elemente je nach der Bindung verschiedene Atomvolume voraussetzt. Denn nicht allein die Natur der Elemente und ihre Bindung, sondern auch das Mengenverhältniss, die Gruppirung und die gegenseitige Lagerung in den Molekülen kann das Molekularvolumen beeinflussen. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse würde zu weit in das Gebiet der Chemie führen; wir verweisen desshalb auf die Originalabhandlungen und besonders auf die zusammenfassende Arbeit von A. HORSTMANN[1]).

Ausdehnung einiger Flüssigkeiten oberhalb der normalen Siedetemperatur. Ebenso wie für Wasser hat HIRN[2]) für einige andere Flüssigkeiten die Ausdehnung in höheren Temperaturen untersucht. Die Methode war die gleiche, die bei der Bestimmung des Wassers angewandt wurde. Die Resultate HIRN's wurden durch Formeln von folgender Gestalt dargestellt:

$$v_t = 1 + at + bt^2 - ct^3 + dt^4.$$

Der Faktor von t^3 wurde bei allen Flüssigkeiten negativ.

Flüssigkeit	Temper.-Intervall	*a*	*b*	*c*	*d*
Alkohol	60 bis 120°	$0·0_3 73892265$	$0·0_4 1055235$	$0·0_7 92480842$	$0·0_9 40413567$
Aethyläther	19 „ 120°	$0·0_3 13489059$	$0·0_5 65537$	$0·0_7 34490756$	$0·0_9 33772062$
Terpentinöl	18 „ 160°	$0·0_3 68661346$	$0·0_5 50019897$	$0·0_7 25586316$	$0·0_{10} 69055495$
Schwefelkohlenstoff . .	22 „ 160°	$0·0_2 11680559$	$0·0_5 16489598$	$0·0_7 81119062$	$0·0_{10} 60946589$
Zweifach Chlorkohlenstoff	31 „ 150°	$0·0_2 10671883$	$0·0_5 35651378$	$0·0_7 14949282$	$0·0_{10} 85182318$

Die Zahlen zeigen, dass die Ausdehnungscoëfficienten mit wachsender Temperatur sehr stark zunehmen; besonders deutlich wird dies, wenn man die mittleren Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Temperaturintervalle berechnet. Es sind im Folgenden einige Werthe zusammengestellt.

Flüssigkeit	Mittlerer Ausdehnungscoëfficient			
Alkohol	von 50 bis 100°	0·00146	von 100 bis 150°	0·00226
Aethyläther	„ 50 „ 100°	0·00240	„ 100 „ 120°	0·00342
Terpentinöl	„ 40 „ 80°	0·00106	„ 120 „ 160°	0·00135
Schwefelkohlenstoff . .	„ 40 „ 80°	0·00141	„ 120 „ 160°	0·00226
Zweifach Chlorkohlenstoff	„ 30 „ 70°	0·00135	„ 110 „ 150°	0·00200

Noch bedeutend grössere Ausdehnungscoëfficienten besitzen, wie DRION[3]) und ANDRÉEF[4]) gezeigt haben, die condensirten Gase. DRION benutzte einen Ausflussapparat, während ANDRÉEF die gleiche Methode anwandte, die WATERSTON benutzte, um die Ausdehnung des Wassers in höheren Temperaturen zu bestimmen.

[1]) A. HORSTMANN, GRAHAM-OTTO's Lehrbuch der Chemie, I. Bd. 3. Abtheilung 2. Capitel, pag. 375. Braunschweig 1893.

[2]) HIRN, Ann. de chim. (4) 10, pag. 32. 1867.

[3]) DRION, Ann. de chim. et de phys. (3) 56, pag. 5. 1859.

[4]) ANDRÉEF, LIEB. Ann. 110, pag. 1. 1859; Ann. de chim. et de phys. (3) 56, pag. 317. 1859.

Die geschlossenen Röhren, in denen die condensirten Gase enthalten waren, hatten eine Länge von 20 bis 30 *cm*, und einen Durchmesser von 3·5 bis 7 *mm*. Da die Dämpfe der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Dichtigkeit haben, so musste diese bei der Aenderung des Flüssigkeitsvolumens in Rechnung gebracht werden; denn die Menge der Flüssigkeit war wegen der Aenderung der Dampfdichtigkeit nicht von der Temperatur unabhängig. Die Spannungen wurden nach früheren Beobachtungen berechnet, die Dichtigkeit der Dämpfe aber für eine bestimmte Temperatur aus dem bekannten specifischen Gewicht derselben bei 0° und 760 *mm* Druck und unter der Voraussetzung, dass der Ausdehnungscoëfficient jenem der ungesättigten Dämpfe gleich sei, abgeleitet. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, die aus Mangel genauerer Daten nicht zu umgehen war.

Die Resultate von ANDRÉEF sind in der folgenden Tabelle enthalten:

Temperatur-intervall	Mittlere Ausdehnungscoëfficienten von			
	Schweflige Säure	Ammoniak	Kohlensäure	Stickoxydul
— 10 bis — 5°	0·00190	0·00190	0·00475	—
— 5 „ 0°	194	200	492	0·00428
0 „ + 5°	198	210	540	422
5 „ 10°	202	220	629	484
10 „ 15°	206	230	769	656
15 „ 20°	210	240	975	872

Der Ausdehnungscoëfficient der flüssigen Kohlensäure und des flüssigen Stickoxyduls ist hiernach schon in den tieferen Temperaturen grösser als der Ausdehnungscoëfficient der Gase und wächst durch eine Steigerung von wenigen Graden auf mehr als das Doppelte an.

VI. Beziehung der Ausdehnungen verschiedener Flüssigkeiten nach VAN DER WAALS.

VAN DER WAALS[1]) hat aus der von ihm theoretisch erweiterten Formel für das BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz eine Beziehung für die Ausdehnung verschiedener Flüssigkeiten abgeleitet, die sich folgendermaassen ergiebt. Die VAN DER WAALS'sche Formel lautet[2]):

$$\left(p + \frac{a}{v_2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t). \qquad (1)$$

Hier bezeichnet p den Druck, v das Volumen, t die Temperatur des Gases; a und b stellen constante Grössen dar und α bedeutet den Ausdehnungscoëfficienten. Für 0° ist $p = 1$ und $v = 1$ gesetzt.

Ferner ergiebt sich nach MAXWELL und CLAUSIUS (vergl. den späteren Artikel »Dämpfe«).

$$p(s - \sigma) = \int_\sigma^s p \cdot dv,$$

wo s das Volumen des gesättigten Dampfes und σ das Volumen der Flüssigkeit, beides auf die Gewichtseinheit bezogen, darstellt.

Bestimmt man aus (1) den Werth von p, setzt diesen in das Integral und integrirt, so erhält man:

---

1) VAN DER WAALS. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, deutsch von ROTH, Leipzig 1881, pag. 151.

2) Vergl. Bd. I dieses Handbuches, pag. 520.

$$p(s - \sigma) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t)\, log_{nat}\left(\frac{s - b}{\sigma - b}\right) + \frac{a}{s} - \frac{a}{\sigma}. \qquad (2)$$

Im kritischen Zustande sei Druck, Volumen und Temperatur

$$p_1;\ v_1;\ t_1,$$

es ist hierbei (vergl. Artikel »Dämpfe«)

$$p_1 = \frac{a}{27b^2};\quad v_1 = 3b;\quad 1 + at_1 = \frac{8}{27}\,\frac{a}{b(1 + a)(1 - b)}. \qquad (3)$$

Bei einer beliebigen Temperatur t (wo $t < t_1$) besitze der gesättigte Dampf den Druck p und das Volumen s; fener sei bei der gleichen Temperatur t das Volumen der Flüssigkeit gleich σ. Es lassen sich dann diese Grössen als Theile der entsprechenden Grössen des kritischen Zustandes darstellen, und zwar sei

$$p = \varepsilon \cdot p_1;\qquad s = \gamma_1 \cdot v_1;\qquad \sigma = \gamma_2 \cdot v_1;\qquad 1 + \alpha t = m(1 + \alpha t_1), \qquad (4)$$

hierbei ist immer

$$\varepsilon < 1;\ \gamma_1 > 1;\ \gamma_2 < 1;\ m < 1.$$

Setzt man in Gleichung (1) $v = s$, und dann für p, s und $(1 + \alpha t)$ die eben angegebenen Werthe, indem man für p_1, v_1, t_1 die Werthe von (3) einführt, so ergiebt sich

$$\left(\varepsilon\,\frac{a}{27 \cdot b^2} + \frac{a}{\gamma_1^2 \cdot 9 \cdot b^2}\right)(\gamma_1 \cdot 3b - b) = (1 + a)(1 - b)\,\frac{8}{27} \cdot \frac{a}{b} \cdot \frac{m}{(1 + a)(1 - b)}.$$

Diese Gleichung reducirt sich auf

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1^2}\right)(3\gamma_1 - 1) = 8m. \qquad (5a)$$

Setzt man ferner in Gleichung (1) $v = \sigma$ und verfährt im Uebrigen wie oben, so wird

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_2^2}\right)(3\gamma_2 - 1) = 8m. \qquad (5b)$$

Setzt man endlich in Gleichung (2) die Werthe (4) ein, so findet man unter Berücksichtigung von (3)

$$(\gamma_1 - \gamma_2)\left(\varepsilon + \frac{3}{\gamma_1 \cdot \gamma_2}\right) = \frac{8}{3}\, m \cdot log_{nat}\left(\frac{3\gamma_1 - 1}{3\gamma_2 - 1}\right). \qquad (5c)$$

Eliminirt man aus den Gleichungen (5) γ_1 und ε, so ergiebt sich eine Beziehung zwischen γ_2 und m, die mit

$$\gamma_2 = f(m)$$

bezeichnet werden möge. Da die Gleichungen (5) die Grössen a und b, welche für die verschiedenen Substanzen verschieden sind, nicht mehr enthalten, so enthält auch f diese Grössen nicht. Die Function $f\ (m)$ ist also von der Natur des Körpers unabhängig.

Aus der Gleichung (4) folgt

$$m = \frac{1 + \alpha \cdot t}{1 + \alpha \cdot t_1} = \frac{T}{T_1},$$

wenn T resp. T_1 die absoluten Temperaturen (von -273 an gezählt), die t resp. t_1 entsprechen, bedeuten. Damit wird

$$\gamma_2 = f\left(\frac{T}{T_1}\right) = \frac{\sigma}{v_1}. \qquad (6a)$$

Diese Gleichung sagt aus: Ist für verschiedene Flüssigkeiten die absolute Temperatur der gleiche Bruchtheil der kritischen Temperatur, so ist auch das Flüssigkeitsvolumen der gleiche Bruchtheil des kritischen Volumens.

Hat man deshalb zwei Flüssigkeiten mit den absoluten kritischen Temperaturen T_1 und T_2 und den kritischen Volumen v_1 und v_2, und betrachtet man bei der Flüssigkeit 1 die Volume σ_1 und σ_1', welche den absoluten Temperaturen ϑ_1 und ϑ_1' entsprechen, so ist, wenn die entsprechenden Grössen für die Flüssigkeit 2 mit dem Index 2 bezeichnet werden,

$$\frac{\sigma_1}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1}{T_1}\right); \qquad \frac{\sigma_1'}{v_1} = f\left(\frac{\vartheta_1'}{T_1}\right)$$
$$\frac{\sigma_2}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2}{T_2}\right); \qquad \frac{\sigma_2'}{v_2} = f\left(\frac{\vartheta_2'}{T_2}\right).$$

Nun sei ϑ_2 und ϑ_2' so gewählt, dass

$$\frac{\vartheta_2}{T_2} = \frac{\vartheta_1}{T_1} \quad \text{und} \quad \frac{\vartheta_2'}{T_2} = \frac{\vartheta_1'}{T_1}. \tag{7}$$

Dann ist auch nach (6a)

$$\frac{\sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2}{v_2} \quad \text{und ebenso} \quad \frac{\sigma_1'}{v_1} = \frac{\sigma_2'}{v_2}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{v_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{v_2} \quad \text{oder} \quad \frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1} = \frac{\sigma_2' - \sigma_2}{\sigma_2}. \tag{8}$$

Die Grösse $\frac{\sigma_1' - \sigma_1}{\sigma_1}$ giebt die Volumvergrösserung der Flüssigkeit 1 für die Temperaturerhöhung von ϑ_1 auf ϑ_1', gemessen nach dem Volumen σ_1 bei der Temperatur ϑ_1. Aus der Gleichung (8) folgt deshalb: Die Volumvergrösserung ist für alle Flüssigkeiten gleich, wenn 1) die Erwärmung beginnt bei einer absoluten Temperatur, die für alle Flüssigkeiten denselben Bruchtheil der absoluten kritischen Temperatur darstellt [entsprechend Gleichung (7)]; wenn man 2) die Flüssigkeiten um eine Anzahl Grade erwärmt, welche der absoluten kritischen Temperatur proportional ist; und wenn 3) die Volumvergrösserung nach der Einheit gemessen wird, welche die Flüssigkeit bei der Temperatur besitzt, von der die Erwärmung ausgeht.

Zur Vergleichung mögen die drei Flüssigkeiten Aether, Benzol und Wasser gewählt werden.

Die absolute kritische Temperatur des Aethers ist 463°
„ „ „ „ „ Benzols „ 553·6°
„ „ „ „ „ Wassers „ 683°.

Beim Aether sollen drei Temperaturen von 0°, 10° 20° in Graden Celsius als Ausgangspunkt dienen; man erhält dann folgende zusammengehörige Werthe der absoluten Temperaturen der drei Flüssigkeiten:

Aether	Benzol	Wasser
$273 = 273 + 0$	$273 \cdot \frac{553 \cdot 6}{463} = 273 + 53{\cdot}42$	$273 \cdot \frac{683}{763} = 273 + 128$
$283 = 273 + 10$	$283 \cdot \frac{553 \cdot 6}{463} = 273 + 65{\cdot}38$	$273 + 142{\cdot}75$
$293 = 273 + 20$	$293 \cdot \frac{553 \cdot 6}{463} = 273 + 77{\cdot}34$	$293 + 157{\cdot}5$

Berechnet man nun die Volumvergrösserung des Aethers für das Temperaturintervall von 0—10° und dividirt diese durch das Volumen bei 0°, so soll dieser Quotient gleich sein dem Quotienten, den man erhält, wenn man die Volumvergrösserung des Benzols von 53·42 bis 65·38° dividirt durch das Volumen bei 53·42°. Aus den Ausdehnungscoëfficienten für Aether von PIERRE (pag. 96), für Benzol von KOPP (pag. 96) und für Wasser von HIRN (pag. 92) erhält man

Aether		Benzol		Wasser	
0 bis 10°	0·01541	53·42 bis 63·38°	0·01584	128 bis 142·75°	0·01407
10 „ 20°	0·01613	63·38 „ 77·34°	0·01685	142·75 „ 157·5°	0·01520

Die Zahlen in den gleichen Horizontalen sollten nach VAN DER WAALS übereinstimmen; es ist dies nur mit einer gewissen Annäherung der Fall, wobei zu beachten, dass die kritischen Daten selbst mit einer nicht geringen Unsicherheit behaftet sind.

Aus dem oben angeführten Satz ergiebt sich ferner, dass, wenn für eine Flüssigkeit das Volumen als Function der Temperatur bekannt ist, man für eine andere Flüssigkeit die entsprechende Function berechnen kann, sobald man für beide Flüssigkeiten die kritischen Temperaturen kennt. Angenommen für zwei Flüssigkeiten 1 und 2 werde das Volumen bei der Temperatur t (Grad CELSIUS), ausgedrückt durch

$$v_1 = 1 + a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3$$
$$v_2 = 1 + a_2 t + b_2 t^2 + c_2 t^3.$$

Die absolute kritische Temperatur von 1 sei T_1
„ „ „ „ „ 2 „ T_2.

Der Temperatur des schmelzenden Eises von 1 entspricht die Temperatur ϑ_2 von 2 nach der Gleichung:

$$\frac{273}{T_1} = \frac{273 + \vartheta_2}{T_2}. \tag{10}$$

Der Temperatur t (Grad Celsius) von 1 entspricht die Temperatur $\vartheta_2 + x$ von 2 nach der Gleichung:

$$\frac{273 + t}{T_1} = \frac{273 + \vartheta_2 + x}{T_2}. \tag{11}$$

Die Flüssigkeit 1 habe bei 0° resp. $t°$ das Volumen v_1 resp. v_1'; die Flüssigkeit 2 habe bei $\vartheta_2°$ resp. bei $(\vartheta_2 + x)°$ das Volumen v_2 resp. v_2'; dann ist nach dem obigen Satze

$$\frac{v_1' - v_1}{v_1} = \frac{v_2' - v_2}{v_2}$$

oder

$$a_1 t + b_1 t^2 + c_1 t^3 = \frac{a_2(x + y - x) + b_2[(x+y)^2 - x^2] + c_2[(x+y)^3 - x^3]}{1 + a_2 x + b_2 x^2 + c_2 x^3}. \tag{12}$$

Aus den Gleichungen (10) und (11) folgt

$$t = x \cdot \frac{T_1}{T_2}.$$

Setzt man diesen Werth von t in die Gleichung (12) ein und berücksichtigt, dass die resultirende Gleichung für jeden Werth von x bestehen muss, so folgt, dass der Faktor von x gleich Null sein muss, ebenso von x^2 und von x^3. Dies liefert:

$$\begin{aligned} a_1 &= \frac{T_2}{T_1} \frac{a_2 + 2b_2\vartheta_2 + 3c_2\vartheta_2^2}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \\ b_1 &= \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 \frac{b_2 + 3c_2\vartheta}{1 + a_2\cdot\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3} \\ c_1 &= \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^3 \frac{c_2}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3}. \end{aligned} \tag{13}$$

Die Werthe a_1, b_1, c_1, welche für die Ansdehnung der Flüssigkeit 1 maassgebend sind, werden also durch die Gleichungen (13), die ausser den Coëfficienten a_2, b_2, c_2 der zweiten Flüssigkeit nur noch bekannte Temperaturen enthalten, bestimmt. VAN DER WAALS hat die Coëfficienten a_1, b_1, c_1 für Aether bestimmt

aus den Coëfficienten und absoluten kritischen Temperaturen folgender Flüssigkeiten. Es lieferte für Aether

	a_1	b_1	c_1
Schwefelkohlenstoff . .	0·001560	0·00000550	0·000000029
Chloräthyl	1536	250	15
Chloroform	1534	320	25
Ameisensäureäthyläther .	1547	380	08
Essigsäuremethyläther .	1514	170	05
Essigsäureäthyläther . .	1530	370	02
Aether nach PIERRE . .	1513	236	40

Wie man sieht, zeigen die Coëfficienten (besonders a_1) keine grossen Unterschiede und weichen von den letzten Werthen, welche die von PIERRE für Aether bestimmten Coëfficienten angeben, nicht bedeutend ab.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn man die Molekularvolume der Flüssigkeiten bei solchen absoluten Temperaturen vergleichen würde, die den gleichen Bruchtheil der entsprechenden absoluten kritischen Temperatur darstellen, sich einfache Beziehungen herausstellen würden. Das vorliegende Material ist für eine solche Vergleichung noch nicht ausreichend.

VII. Theoretische Beziehungen anderer Autoren.

AVENARIUS[1]) hat die Ausdehnung des Aethers unter constantem Druck bis nahe an die kritische Temperatur untersucht. Indem AVENARIUS davon ausgeht, dass bei der kritischen Temperatur γ die Grösse $\frac{dt}{dv}$ gleich Null sei, setzt er

$$\frac{dt}{dv} = t \cdot (\gamma - t),$$

wo t die Temperatur, v das Volumen, A eine Constante bezeichnet. Diese Gleichung ergiebt

$$v = a - b \log (\gamma - t)$$

wo a und b zwei neue Constanten darstellen.

Für Aether wird

$$a = 2·3475 \qquad \gamma = 192·6$$
$$b = 0·5898$$

Mit diesen Constanten wird das Volumen bei 0° gleich Eins; die Formel stellt die Versuche zwischen 0° und 187·8° genügend dar.

Ferner untersuchte AVENARIUS die Ausdehnung des Aethers, wenn der Druck nicht constant, sondern für jede Temperatur gleich dem Druck des gesättigten Dampfes war; es ergab sich

$$v_1 = 2·4509 - 0·6328 \log (192·6 - t).$$

Aus der Differenz der Werthe v_1 und v lässt sich der Compressionscoëfficient als Function der Temperatur ableiten.

HEILBORN[2]) hat aus der Annahme, dass die Anziehungskraft der Moleküle umgekehrt proportional dem Quadrat des Molekularabstandes sei, folgende Formel für das Volumen v einer Flüssigkeit bei der Temperatur t abgeleitet

$$v = \frac{1}{\left[1 - \varkappa\lambda\left(e^{\frac{t}{\varkappa}} - 1\right)\right]^2} \tag{1}$$

[1]) AVENARIUS, Mél. phys. du bull. de l'Acad. imp. de St. Petersburg X, pag. 697. 1877; Beibl. 2, pag. 211. 1878.

[2]) HEILBORN, Zeitschr. für physik. Chemie 7, pag. 367. 1891.

in der $\varkappa$ und λ zwei Constanten bezeichnen. Die Formel giebt mit der Beobachtung genügend übereinstimmende Resultate, wie die folgende Zusammenstellung für Buttersäure zeigt.

Temperatur	Volumen beob.[1]	Volumen berechn.	Differenz	Temperatur	Volumen beob.[1]	Volumen berechn.	Differenz
0°	1·00000	1·00000	0·00000	60°	1·06562	1·06571	+ 0·00009
10°	1042	1032	— 10	70°	7748	8759	+ 11
20°	2102	2090	— 12	80°	8957	8977	+ 20
30°	3179	3170	— 9	90°	10217	10225	+ 08
40°	4288	4277	— 11	100°	11504	11504	00
50°	5410	5410	00				

Entwickelt man die eben angegebene Formel in eine Reihe, so ergiebt sich

$$v = \frac{1}{\left(1 - \lambda \cdot t - \frac{\lambda}{2\varkappa} \cdot t^2 - \frac{\lambda}{6\varkappa^2} t^3 - \ldots\right)^3}.$$

HEILBORN macht auf die Beziehung dieser Formel mit anderen Formeln aufmerksam. Setzt man

$$\frac{\lambda}{2\varkappa} = \mu; \qquad \frac{\lambda}{6\varkappa^2} = \nu,$$

so wird

$$v = \frac{1}{(1 - \lambda \cdot t - \mu \cdot t^2 - \nu t^3)^3}. \tag{2}$$

Da $(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)$ gegen 1 immer sehr klein ist, so kann man mit Vernachlässigung höherer Potenzen schreiben

$$v = \frac{1}{1 - 3(\lambda t + \mu t^2 + \nu t^3)} \tag{3}$$

und daraus

$$v = 1 + 3\lambda t + 3\mu t^2 + 3\nu t^3$$

ableiten. Diese Gleichung hat die Form, welche gewöhnlich zur Darstellung des Volumens benutzt wird.

Setzt man in Gleichung (3)

$$\mu = 0; \qquad \nu = 0,$$

so erhält man

$$v = \frac{1}{1 - 3\lambda t},$$

welche mit der von MENDELEJEW[2]) benutzten Gleichung

$$v = \frac{1}{1 - \varkappa t}$$

der Form nach übereinstimmt.

G. JÄGER[3]) hat eine Beziehung zwischen der Ausdehnung und den Capillaritätsconstanten der Flüssigkeiten aufgestellt.

Bezeichnet man mit p den äusseren und mit P den inneren Druck einer Flüssigkeit, so setzt JÄGER

$$p + P = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b},$$

[1]) Die beobachteten Werthe stellen das Mittel aus den Resultaten von KOPP, PIERRE und ZANDER dar. Bei der Berechnung ist $\varkappa = 1076$, $\lambda = 0{\cdot}00034016$ gesetzt.

[2]) MENDELEJEW, Chem. Ber. 17, pag. 129. 1884; Beibl. 8, pag. 477. 1884.

[3]) G. JÄGER, Wien. Ber. 101, 2. Abtheilung, pag. 920. 1892.

wo R_1 und b Constanten, α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase, t die Temperatur, v das Volumen der Flüssigkeit bedeuten. Ferner ist

$$P = P_0(1 - \varepsilon t),$$

wenn ε den Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstanten bezeichnet. In den meisten Fällen kann man p gegen P_0 vernachlässigen und erhält deshalb

$$P_0(1 - \varepsilon t) = \frac{R_1(1 + \alpha t)}{v - b}$$

und daraus

$$v = b + \frac{R_1}{P_0}\,\frac{1 + \alpha \cdot t}{1 - \varepsilon t}.$$

Berechnet man aus zwei Beobachtungen von v die Werthe b und $\frac{R_1}{P_0}$, so ergiebt sich v als Function der Temperatur mittelst der letzten Gleichung. Indessen zeigt sich, dass schon Abweichungen in der dritten Decimale vorkommen, wie die folgende Tabelle für Wasser beweist.

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
30°	1·004	1·000	70°	1·023	1·024
40°	1·008	1·006	80°	1·029	1·031
50°	1·012	1·012	90°	1·036	1·038
60°	1·017	1·018	100°	1·043	1·044

Aehnlich grosse Unterschiede zeigen sich auch bei anderen Flüssigkeiten. Nur beim Quecksilber[1]) ist die Uebereinstimmung weitergehend; setzt man

$$b = 0{\cdot}95262; \qquad \frac{R_1}{P_0} = 0{\cdot}04738; \qquad \varepsilon = 0{\cdot}00013,$$

so erhält man

Temperatur	Volumen		Temperatur	Volumen	
	beob.	berechn.		beob.	berechn.
0°	1·0000	1·0000	100°	1·0183	1·0182
20°	1·0036	36	140°	1·0256	256
40°	1·0073	72	180°	1·0331	331
60°	1·0109	109	200°	1·0369	369
80°	1·0146	146			

A. WINKELMANN.

Ausdehnung der Gase.

I. Gesetz von GAY-LUSSAC.

Die älteren Versuche über die Ausdehnung der Gase und speciell der Luft[2]) geben sämmtlich zu grosse Werthe für den Ausdehnungscoëfficienten. Auch GAY-LUSSAC, der ausser der Luft noch mehrere andere Gase in den Bereich seiner Untersuchungen zog, fand einen zu grossen Werth; er glaubte aber aus seinen Untersuchungen schliessen zu können, dass alle Gase den gleichen Ausdehnungscoëfficienten, nämlich 0·00375, besitzen. Dieses Gesetz, dass alle Gase sich gleich stark ausdehnen, welches nach dem Namen des

1) G. JÄGER, l. c., pag. 966. 1892.

2) GEHLER's physik. Wörterbuch, Bd. I, pag. 625 1825.

Entdeckers das GAY-LUSSAC'sche genannt wird, ist durch spätere Versuche für eine Reihe von Gasen als annähernd richtig erwiesen.

1) Versuche von GAY-LUSSAC.

GAY-LUSSAC wandte drei verschiedene Methoden an, um die Ausdehnung der Gase zu studiren. Ein Glasballon mit langem Halse wurde mit dem offenen Ende in Quecksilber getaucht und bis zur Siedetemperatur des Wassers erwärmt. In Folge der Erwärmung trat Luft aus dem Apparat hervor und dem entsprechend trat bei der Abkühlung bis 0° Quecksilber in den Apparat ein. Eine Wägung des eingetretenen Quecksilbers und eine Volumbestimmung des ganzen Ballons liess den Ausdehnungscoëfficienten berechnen.

Als Mittel aus 6 Versuchen mit Luft fand GAY-LUSSAC für den Ausdehnungscoëfficienten 0·00375; der grösste Werth war 0·003757, der kleinste 0·003740. Mit demselben Apparate untersuchte GAY-LUSSAC noch Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff und fand für diese Gase den gleichen Ausdehnungscoëfficienten wie für Luft.

Um dieses Resultat weiter zu prüfen, wandte GAY-LUSSAC zwei gleiche cylindrische Gefässe an, die beide in einer kleinen Quecksilberwanne standen und von denen das eine mit Luft, das andere mit einem anderen Gase gefüllt war. Wurden diese Cylinder gleichzeitig in derselben Wanne erwärmt, so zeigten die verschiedenen Gase die gleiche Ausdehnung. Das früher erhaltene Resultat wurde in dieser Weise auf Kohlensäure, schweflige Säure und Ammoniak ausgedehnt. — Nach diesen Versuchen glaubte GAY-LUSSAC schliessen zu dürfen, dass nicht allein die Gase unter einander denselben Ausdehnungscoëfficienten besitzen, sondern dass die Ausdehnung der Dämpfe, sofern sie mit ihrer Flüssigkeit nicht in Verbindung stehen, nach demselben Gesetze erfolgte. Eine Vergleichung der Ausdehnung des Aetherdampfes mit jener der Luft schien diesen Schluss zu bestätigen; es möge indessen gleich bemerkt werden, dass dieses Resultat GAY-LUSSAC's durch spätere genauere Versuche auch nicht annähernd sich als richtig erwies.

Die dritte Methode[1]), welche GAY-LUSSAC anwandte, bestand darin, dass er die scheinbare Ausdehnung der Luft in einer Thermometerröhre beobachtete, deren Volumverhältnisse vorher genau bestimmt waren. Zur sichereren Beseitigung aller Feuchtigkeit wurde die Glaskugel und der Stil derselben mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. An das offene Ende der so vorgerichteten Röhre wurde ein weiteres mit Chlorcalcium gefülltes Rohr befestigt und dann vermittelst eines dünnen Eisendrahtes, der eingeführt wurde, das Quecksilber aus dem Apparate entfernt; an Stelle des entfernten Quecksilbers trat die durch Chlorcalcium getrocknete Luft. Am Schluss der Operation wurde in den Stiel des Apparares wieder ein Quecksilbertropfen gebracht, der zum Abschluss der in dem Apparate befindlichen Luft dienen sollte. Der Apparat wurde in einem Kasten so befestigt, dass der Stiel eine horizontale Lage hatte und durch die Mitte einer Seitenwand des Kastens ging. Der Kasten wurde zunächst mit schmelzendem Eise gefüllt und die Stellung des Quecksilberindex notirt; das Volumen der bei 0° abgesperrten Luft sei V_0; der Barometerstand sei B_0. Dann wurde der Kasten mit Wasser gefüllt und dieses zum Sieden gebracht. Der Quecksilberindex wird durch die sich ausdehnende Luft fortgeschoben und zwar so weit, bis der Druck der abgeschlossenen Luft gleich dem äusseren

1) GAY-LUSSAC, Traité des Physique p. BIOT, I, pag. 182. 1816.

Luftdrucke wird; der letztere sei B_t. Das Volumen der abgeschlossenen Luft bei der Siedetemperatur des Wassers sei V_t', wo

$$V_t' = V_t(1 + \varkappa \cdot t)$$

ist, wenn V_t das Volumen darstellt ohne Rücksicht auf die Ausdehnung des Glases und $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases bedeutet. Um das Volumen V_t' bei dem Drucke B_t auf das Volumen V_t'' bei dem Druck B_0 zu reduciren, hat man nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz

$$V_t'' \cdot B_t = V_t' \cdot B_0.$$

Den Ausdehnungscoëfficienten α_v der Luft erhält man aus

$$V_t'' = V_o(1 + \alpha_v \cdot t)$$

und da

$$V_t'' = \frac{V_t' \cdot B_o}{B_t} = \frac{V_t(1 + \varkappa t)B_o}{B_t}$$

$$\alpha_v = \frac{V_t(1 + \varkappa t)B_o - V_o \cdot B_t}{t \cdot V_o \cdot B_t}. \tag{1}$$

Nach der eben angegebenen Methode fand GAY-LUSSAC denselben Werth, nämlich $\alpha_v = 0{\cdot}00375$, den er schon früher erhalten hatte; ebenso wurde auch das Resultat bestätigt, dass die übrigen Gase der gleichen Ausdehnungscoëfficienten wie die Luft besitzen. Dieser letztere Satz wurde auch, wie schon erwähnt, auf Dämpfe ausgedehnt, welche nicht mit ihrer Flüssigkeit in Verbindung stehen. Wäre diese Ausdehnung des Satzes richtig, so müsste auch feuchte Luft, so lange die Feuchtigkeit nicht in so hohem Maasse vorhanden ist, dass eine Verdichtung stattfindet, denselben Ausdehnungscoëfficienten wie trockene Luft besitzen. Indess schon FLAUGERGUES[1]) bewies, dass feuchte Luft ganz entschieden einen grösseren Ausdehnungscoëfficienten wie trockene Luft besitzt, und damit ist die Erweiterung des GAY-LUSSAC'schen Gesetzes auf Dämpfe hinfällig. FLAUGERGUES fand für trockene Luft einen kleineren Werth als GAY-LUSSAC, nämlich 0·00371.

Trotz der Versuche von FLAUGERGUES wurde der von GAY-LUSSAC gefundene Werth 0·00375 lange Zeit als der richtige angesehen, besonders da auch DULONG und PETIT[2]) eine Bestätigung dieses Werthes auf einem indirekten Wege geliefert zu haben glaubten. Spätere Versuche haben aber unzweideutig gezeigt, dass der GAY-LUSSAC'sche Werth unrichtig ist und zwar wurde zuerst durch RUDBERG bewiesen, dass der Werth 0·00375 jedenfalls zu gross sei. Die Ursache der Ungenauigkeit in dem von GAY-LUSSAC erhaltenen Werthe ist aber erst von MAGNUS[3]) aufgedeckt. MAGNUS versuchte nach der besten der von GAY-LUSSAC angewandten Methoden, die oben an letzter Stelle erwähnt wurde, ebenfalls die Ausdehnung der Luft zu bestimmen, gelangte aber trotz der grössten Sorgfalt nicht zu übereinstimmenden Resultaten. Den Grund hiervon sieht MAGNUS in dem mangelhaften Abschluss, den ein Quecksilbertropfen in einer engen Röhre der Luft gegenüber darstellt; das Quecksilber dringt nämlich nicht in die feineren Vertiefungen ein, die an der inneren Wand einer Glasröhre oft vorhanden sind. Die Richtigkeit dieser Auffassung bewies MAGNUS dadurch, dass er die Volumbestimmung der Luft bei 0° zwei Mal machte, zuerst bei Beginn des Versuches und dann, nachdem eine Erwärmung der Luft bis zur Siedehitze des Wassers eingetreten war. Er fand fast nie zwei gleiche Volumina der Luft, sondern das letzte Volumen bald kleiner, bald grösser, als das erste, je nachdem Luft aus der

---

[1]) FLAUGERGUES, GEHLER's physik. Wörterbuch Bd. I, pag. 637.

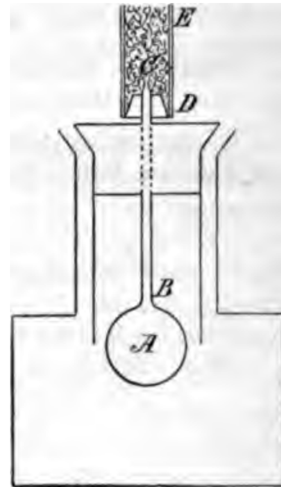
[2]) DULONG u. PETIT, Ann. de chim. et de phys. VII, pag. 117.

[3]) MAGNUS, POGG. Ann. 55, pag. 1. 1842.

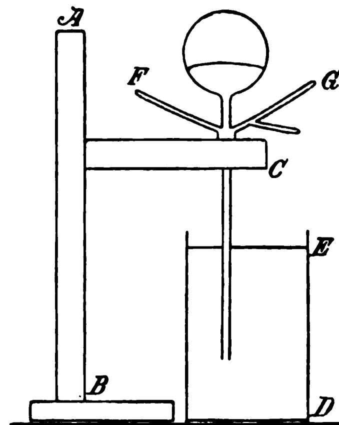
an dem Quecksilbertropfen vorbei entwichen, oder in die Kugel ein-
;en war. Dis Resultat der zahlreichen Versuche, die MAGNUS anstellte,
kte zwischen 0·00387 und 0·00355; daher verwarf MAGNUS die Methode
SSAC's und wählte eine andere, die später angegeben wird.

2) Versuche von RUDBERG.

JDBERG[1]) wandte zwei verschiedene Methoden an; einerseits bestimmte er sdehnung durch die Wärme bei nahezu constantem Druck, andererseits ıchte er die Druckvermehrung, welche die Luft ıezu constantem Volumen durch die Temperatur-ng erfuhr und berechnete hieraus die Aus-ıg. Bei der ersten Methode wandte RUDBERG 12) eine Glaskugel A an, die 10 bis 15 *cbcm* ınd mit einer längeren Thermometerröhre CB ıden war. Um die Luft vollständig zu trocknen, d er die Spitze C mit einer weiten Röhre DE, it Chlorcalcium gefüllt war, und erhitzte die 50 Mal auf hohe Temperaturen; statt der letzten ion wurde auch die Kugel A durch eine Luft-ebenso oft ausgepumpt und mit trockener Luft Dann wurde die Kugel, deren Röhre mit der alciumröhre noch in Verbindung stand, in die e des siedenden Wassers gebracht (Fig. 512), rch einen doppelten Mantel ausströmten. Nach Zeit wurde der Barometerstand B_t, die Tem-· t der Dämpfe bestimmt und das Rohr bei C hmolzen. Darauf wurde die Röhre mittelst des Gestelles ABC (Fig. 513) Gefäss ED mit trockenem Quecksilber eingeführt und die Spitze unter silber abgebrochen. Die Kugel wurde mit Schnee, der durch den Teller halten wurde, von allen Seiten eingehüllt, ıchdem das Quecksilber in die Kugel ein-gen war, wurde die Spitze der Röhre Wachs mittels Andrücken eines eisernen geschlossen. Gleichzeitig wurde der eterstand B_0 abgelesen und nach Fort-des Schnees die Höhendifferenz h des silbers in der Kugel A und in dem Gefässe emessen. Der Druck der bei 0° abge-ıenen Luft ist dann $(B_0 - h)$. Ferner sei Gewicht des eingedrungenen Quecksilbers › das Gewicht des Quecksilber, welches ınzen Apparat bei 0° füllt. Hieraus ergiebt er Ausdehnungscoëfficient der Luft folgen-assen.



(Ph. 512.)



(Ph. 513.)

t s die Dichtigkeit des Quecksilbers bei 0°, so ist das Volumen des ates bei 0° gleich $\frac{P}{s}$; das Volumen des Apparates bei t^0 ist daher

$$\frac{P}{s}(1 + xt) = V_t,$$

---

1) RUDBERG, POGG. Ann. 41, pag. 271. 1837; 44, pag. 119. 1838.

wenn $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficient des Glases bedeutet. Das Volumen der gleichen Luftmasse bei 0° ist

$$\frac{P-p}{s} = V_o.$$

Daher hat man für den Ausdehnungscoëfficienten α_v der Luft

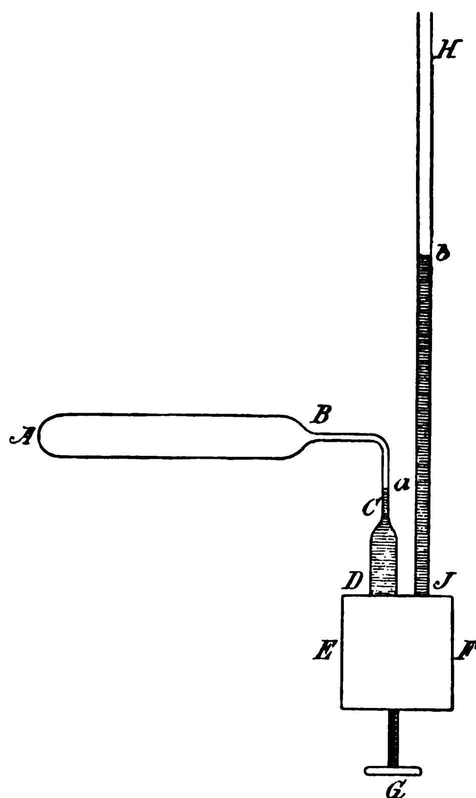
$$V_t = V_o(1 + \alpha_v \cdot t)\, \frac{B_o - h}{B_t}$$

oder

$$\alpha_v = \left[\frac{P(1 + \varkappa t)B_t}{(P-p)(B_o - h)} - 1\right] \frac{1}{t}. \tag{2}$$

Nach dieser Methode erhielt RUDBERG aus 9 Versuchen gut übereinstimmende Resultate; das Mittel ergab $\alpha_v = 0{\cdot}003646$.

Bei der zweiten Methode benutzte RUDBERG einen Glascylinder AB, der in eine capillare Röhre BC und dann wieder in eine weitere Röhre CD auslief. Diese Röhre ist in einem Kasten EF, der mit Quecksilber gefüllt ist, eingekittet, ebenso eine zweite Röhre HJ. Der Kasten ist unten durch Leder geschlossen, das durch die Schraube G gehoben und gesenkt werden kann; hierdurch ist es möglich, das Quecksilber des Kastens bis zu einer beliebigen Stelle in die Röhren eindringen zu lassen. Auf der capillaren Röhre BC ist bei a eine Marke angebracht, bis zu der das Quecksilber bei jeder Stellung stehen soll (Fig. 514).



(Ph. 514.)

Der Cylinder AB wird zuerst mit Schnee umgeben; die Höhendifferenz der Quecksilbersäule bei a und b sei h_0, der Barometerstand B_0. Da die beiden Röhren BC und HJ nicht gleiche Weite haben, macht sich eine Capillardepression des Quecksilbers bei der Druckbestimmung geltend. Diese wurde durch Vorversuche besonders festgestellt, sie sei c. Dann ist der Druck der abgeschlossenen Luft bei 0°

$$P_o = B_0 + h_o - c.$$

Während der Cylinder AB in siedenden Dämpfen von der Temperatur t sich befand, seien die entsprechenden Grössen B_t und h_t, dann ist der Druck der Luft

$$B_t + h_t - c.$$

Das Volumen des Cylinders AB bis a sei bei 0° gleich V_0; bei t^0 ist dasselbe

$$V_t = V_0(1 + \varkappa \cdot t)$$

wenn $\varkappa$ den cubischen Ausdehnungscoëfficienten des Glases bedeutet.

Würde das Volumen V_0 constant geblieben sein, so wäre bei t^0 der Druck der Luft gleich P_t geworden, wo P_t sich aus der Gleichung

$$V_0 \cdot P_t = V_t(B_t + h_t - c)$$

ergiebt. Bezeichnet man mit α_p den Spannungscoëfficienten der Luft, so ist

$$P_t = P_o(1 + \alpha_p t).$$

Daher

$$\alpha_p = \left(\frac{P_t}{P_o} - 1\right)\frac{1}{t} = \left[\frac{(B_t + h_t - c)(1 + \varkappa t)}{B_o - h_o - c} - 1\right]\frac{1}{t}. \qquad (3)$$

RUDBERG stellte nach dieser Methode zwölf Versuche an, deren Resultate ebenfalls nahe übereinstimmten (der kleinste Werth war 0·003640; der grösste 0·003664); als Mittel wurde der gleiche Werth wie früher für α_p, nämlich 0·003646 gefunden.

3) Versuche von MAGNUS.

Nachdem MAGNUS[1]) zuerst die von GAY-LUSSAC benutzte Methode geprüft und als unzuverlässig verworfen hatte, ging er dazu über, nach der zweiten von RUDBERG angegebenen Methode neue Versuche anzustellen. Die Berechnung geschah nach der oben angegebenen Gleichung (3). MAGNUS nahm bei seinen Versuchen als 100° diejenige Temperatur an, die die siedenden Wasserdämpfe bei 28 par. Zoll = 757·95 Millim. Quecksilber haben[2]). Nimmt man dagegen, wie es RUDBERG that und jetzt allgemein geschieht, als 100° diejenige Temperatur, die einem Druck von 760 Millim. Quecksilber entspricht, so sind die von MAGNUS gefundenen Werthe mit

$$\frac{100}{99{\cdot}924}$$

zu multipliciren, weil dann dem Druck von 757·95 Millim. die Temperatur 99·924° entspricht. Diese Correction ist an den folgenden Werthen angebracht. Die Versuche von MAGNUS erstrecken sich auf Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure und lieferten folgende Werthe:

	Spannungscoëfficient α_p	grösster Werth	kleinster Werth
Luft als Mittel aus 8 Versuchen . . .	0·0036678	0·0036817	0·0036530
Wasserstoff als Mittel aus 4 Versuchen .	36594	36611	36581
Kohlensäure als Mittel aus 4 Versuchen.	36937	37083	36868
Schweflige Säure als Mittel aus 3 Versuchen	38591	39005	38350

4) Versuche von REGNAULT.

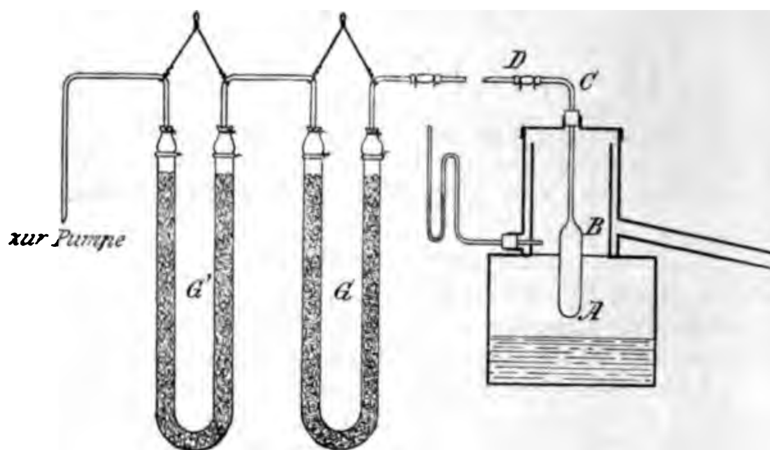
Gleichzeitig mit MAGNUS beschäftigte sich REGNAULT[3]) mit der Bestimmung der Ausdehnung der Gase und zwar nach fünf verschiedenen Methoden. Die erste Methode war der ersten von RUDBERG nachgebildet. Statt einer Kugel verwendete REGNAULT einen Cylinder AB (Fig. 515), der zur Aufnahme der trockenen Luft diente. Die Cylinderform hat vor der Kugel den Vorzug, dass bei ihr nicht so leicht Ablesefehler in Folge der Lichtbrechung bei Bestimmung der Höhe der Quecksilberkuppe vorkommen. Das enge Rohr, in

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 55, pag. 1. 1842. Die Abhandlung wurde am 25. Nov. 1841 in der Berl. Academie gelesen.

[2]) Es ergab sich hiermit der Spannungscoëfficient (const. Vol.) 0·00366508.

[3]) REGNAULT, Mémoires de l'Academie Bd. 21, pag. 25. 1841; Ann. de Chim. et de Phys. III sér. 4. Bd. 5. POGG. Ann. 55, pag. 391. 1842. Gelesen in der Pariser Academ. am 13. Dec. 1841.

welches der Cylinder auslief, war bei *C* rechtwinklig umgebogen und ein Röhrensystem *G* und *G'* mit einer Luftpumpe verbunden. Die l *G* und *G'* waren mit Bimmsteinstücke, die durch concentrirte Schwef benetzt waren, gefüllt. Während der Cylinder *AB* von siedenden Di



(Ph. 515.)

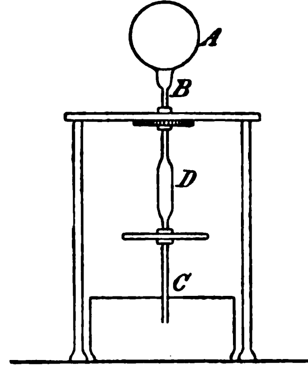
umspült war, wurde derselbe 20 bis 30 Mal luftleer gepumpt und langsam mit Luft gefüllt. Nachdem der Barometerstand abgelesen war, wurde das rohr bei *C* zugeschmolzen. Dann wurde der Apparat mit der Spitze *C* in (silber eingetaucht und diese unter Quecksilber abgebrochen, währen(Cylinder *AB* mit Eis oder Schnee umhüllt wurde. Regnault fand aber hierbei eine Fehlerquelle auftrat, die zu kleine Werthe für den Ausdehı coëfficienten lieferte. Sobald nämlich die Spitze des Cylinders unter Quecl abgebrochen wird und letzteres in den Cylinder eindringt, steigen gleic einige Luftbläschen von aussen mit in den Cylinder[1]). Der Grund hiervoı darin, dass das Quecksilber die Röhre, selbst wenn diese 5 bis 6 *cm* in Quecl eintaucht, nicht vollständig von der äusseren Luft abschliesst, weil das (silber nicht am Glase adhärirt. Es dringt daher Luft an die äussere Glaswa der Röhre, zwischen dieser und dem Quecksilber, herunter und steigt da Form kleiner Bläschen in das Innere des Cylinders auf. Zur Verm(dieses Uebelstandes umgab Regnault das enge Rohr des Cylinders mit kleinen Cylinder von Messing, weil an dieses das Quecksilber sich volls anlegt und goss, um ganz sicher die Luft abzusperren, auf das Quecksilbeı eine dünne Schicht Schwefelsäure. War das Quecksilber in den Cylind(eingetreten, so wurde die Schwefelsäure entfernt und darauf die Spitze ä wie bei Rudberg durch Wachs verschlossen. Die weiteren Messungeı Wägungen entsprechen den Beobachtungen von Rudberg; ebenso die Berechnung nach der Rudberg'schen Formel (oben mit 2 bezei durchgeführt.

Regnault erhielt nach dieser Methode von 14 Versuchen den Mitte 0·0036623; der höchste Werth war 0·0036689, der kleinste 0·0036549.

Die zweite von Regnault angewandte Methode unterschied sich nur von der ersten; der Apparat war aber so eingerichtet, dass das Volum(

[1]) Es ist wahrscheinlich, dass bei den Rudberg'schen Versuchen dieser Fehler üb wurde; die Werthe von Rudberg sind in der That kleiner als die Regnault'schen, nach der gleichen Methode erhalten wurden.

ft bei 0° ungefähr das gleiche war, wie bei der Temperatur der siedenden impfe. Zu dem Ende hatte die Kugel A (Fig. 516) einen längeren Stiel als der lher benutzte Cylinder; dieser Stiel hatte bei D eine Erweiterung. Die ersuchsmethode selbst war gegenüber der früheren unverändert. Nachdem ierst die Kugel und der Stiel im Siedeapparat getrocknet und mit Luft, die n Druck der Atmosphäre und die Temperatur r siedenden Dämpfe hatte, gefüllt war, wurde e Spitze zugeschmolzen. Die Spitze wurde unter uecksilber abgebrochen und Kugel und Stiel auf ' gebracht. Der Stiel war so lang, dass das Queck-ber nicht bis in die Kugel stieg, sondern nur bis den erweiterten Theil des Stieles bei D. Trotz eser Erweiterung trat noch eine Capillardepression n, die in Rechnung zu ziehen war; nennt man eselbe c, so giebt die Gleichung (2) den Aus-hnungscoëfficienten resp. Spannungscoëfficienten r Luft, wenn man im Nenner $(B_0 - h)$ durch $_0 - (h + c)$ ersetzt.



(Ph. 516.)

REGNAULT wandte drei verschiedene Ballons A an, deren Inhalt 350 bis 0 *cbcm* fasste und erhielt aus 18 Versuchen den Mittelwerth 0·0036633 mit den tremen Werthen 0·0036708 und 0·0036591.

Die dritte von REGNAULT benutzte Methode entsprach der RUDBERG'schen ethode, welche auch von MAGNUS benutzt wurde. Nur führte REGNAULT eine nauere Berechnung der Versuche durch, indem er darauf Rücksicht nahm, ss nicht die ganze Luftmasse die Temperatur 0° resp. 100° erhielt. Bezeichnet an das Volumen des Cylinders AB bis zur Biegung C (bis C wird der Cylinder schmelzendes Eis resp. in siedende Dämpfe eingetaucht) bei 0° mit V, das olumen von C bis zur Marke E bei 0° mit v, so ergiebt sich der Aus-hnungscoëfficient nach Gleichung 4 (pag. 44 unter Luftthermometer) in fol-nder Weise.

s sei T die Temperatur der siedenden Dämpfe,
" " t " " der Capillarröhre an der Marke E, wenn der Cylinder AB im Eis stand,
" " t_1 " " der Capillarröhre, wenn der Cylinder in siedendem Dampf sich befand,
" " $d = B_0 + h_0$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB in Eis stand,
" " $D = B_t + h_t$ gleich dem Druck der Luft, wenn AB in siedendem Dampf war,
" " $\varkappa$ der Ausdehnungscoëfficient des Glases,
" " α_p der Spannungscoëffictent der Luft,

o ist

$$\alpha_p = \frac{D - d + \varepsilon + \varkappa \cdot D \cdot T}{(d - \varepsilon) T}$$

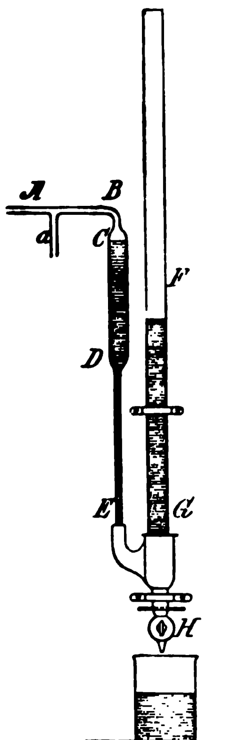
$$\varepsilon = \left[\frac{D(1 + \varkappa t_1)}{1 + \alpha_p t_1} - \frac{d(1 + \varkappa t)}{1 + \alpha_p t}\right] \frac{v}{V}.$$

Da ε auch α_p enthält, kann man α_p aus der vorhergehenden Gleichung icht unmittelbar berechnen. Da ε aber nur eine Correctionsgrösse ist, genügt s in ε für α_p der Werth 0·00367 einzuführen. Ist t_1 gleich t, so wird

$$\varepsilon = (D - d)\left(\frac{1 + \varkappa t}{1 + \alpha_p t}\right) \frac{v}{V}.$$

Bei den Versuchen von REGNAULT war $\frac{v}{V}$ kleiner als 0·005. Aus 12 suchen, die mit zwei verschiedenen Apparaten ausgeführt wurden, erhielt REGN für α den Mittelwerth 0·0036679 und die extremen Werthe 0·0036747 und 0·003

Die vierte von REGNAUAT benutzte Methode unterschied sich von der d dadurch, dass die Druckveränderung der abgeschlossenen Luft nicht durch H oder Senken einer Quecksilbermasse erreicht wurde, sondern dass neues Quecksilber zuführte oder das vorhandene theilweise abfliessen liess. Apparat hatte folgende Einrichtung. An der engen I *BA* (Fig. 517) befand sich ein Ballon (in der Figur gezeichnet), der zur Aufnahme des Gases diente; die seitliche Röhre *a* wurde der Ballon mit troc Luft gefüllt und dann der Temperatur der sied Dämpfe ausgesetzt. Nachdem in die Röhre *FG* s Quecksilber eingeführt war, dass in der anderen *CDE* dasselbe bis *C* reichte, wurde *a* zugeschn und die Höhendifferenz des Quecksilbers in beiden municirenden Röhren *CDE* und *FG* bestimmt. Rücksicht auf den Barometerstand erhält man hie den Druck der Luft bei der Temperatur der sied Dämpfe. Dann wurde der Ballon von schmelz Eise umgeben. Da hierdurch der Druck der Lu vermindert, so lässt man, um die Quecksilberkuppe zu erhalten, durch den Hahn *H* eine entsprec Quecksilbermenge ausfliessen (Fig. 517). Die Berec der Versuche ist die gleiche, wie bei der dritten Me



(Ph. 517.)

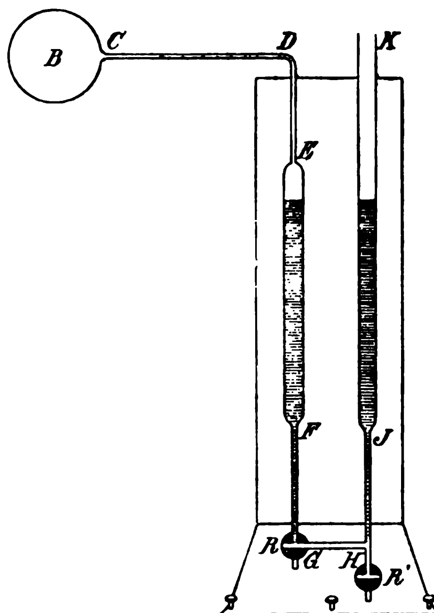
REGNAULT führte zwei Versuchsreihen aus; b ersten war der Druck der abgeschlossenen Luft i Temperatur der siedenden Dämpfe nahezu 760 *mm* 0° etwa 550 *mm*; bei der zweiten Versuchsreihe w Luftdruck bei 0° nahe 760 *mm*, bei 100° etwa 104 Beide Versuchsreihen ergaben Werthe, die vo früher gefundenen nur wenig verschieden waren, n 0·0036655 und 0·0036645. Die nahe Uebereinstin dieser beiden Werthe untereinander beweisst, dass eine Druckdifferen 760—550 = 220 *mm* im Anfangsdruck bei 0° keinen bemerkbaren Einflu den Spannungscoëfficienten der Luft ausübt.

REGNAULT führte noch eine fünfte Versuchsreihe aus, bei der die Ausde der Luft direkt gemessen wurde, indem man den Druck derselben constan Der Apparat besteht aus dem Ballon *B* (Fig. 518), der mit der zu untersuchend in der gewöhnlichen Art gefüllt wird. An die Verbindunsröhre *CDE* schlie eine weitere Röhre *EF* an, die mit einer Theilung versehen und calib Die Röhre endigt unten in ein engeres Rohr, welches einen doppelt durchb Hahn *R* trägt. Von *R* geht die Röhre *GH* aus, die mit der Röhre *JK*, den gleichen Durchmesser wie *EF* hat, in Verbindung steht. In de längerung von *JK* befindet sich der Hahn *R'*. Die Röhren *EFG* u waren mit Quecksilber gefüllt. Nachdem der Ballon *B* zuerst mit schmelz Eise umgeben war, wurde durch Regulirung der beiden Hähne b dass die Quecksilbersäulen in *EF* und *JK* gleich hoch standen. wurde *B* auf die Temperatur der siedenden Dämpfe erwärmt, wodur

Quecksilber in EF heruntergedrückt wurde. Die beiden Hähne gestatteten zu bewirken, dass auch jetzt das Quecksilber in beiden Röhren gleich hoch stand; der Druck der Luft war also, vorausgesetzt, dass das Barometer keine Aenderung erfahren hatte, in beiden Temperaturen der gleiche. Da die Temperatur der Luft in dem Rohre EF, so weit diese nicht von Quecksilber gefüllt war, genau bekannt sein musste, stellte REGNAULT den Apparat in ein Wasserbad, dessen Temperatur durch eine Rührvorrichtung in allen Theilen auf eine gleiche Höhe erhalten wurde. Um die Ausdehnung der Luft zu berechnen, mögen folgende Bezeichnungen eingeführt werden.

Es sei

V das Volumen des Ballons bei 0°;
v „ „ der Röhre bis zum Quecksilber bei 0°, wenn der Ballon von Eis umgeben ist,
h_0 der Druck der Luft bei 0°;
τ die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit schmelzendem Eise;
t die Temperatur der siedenden Dämpfe;
v' das Volumen der Luft bis zum Quecksilber für 0° bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen;
h_t der Druck der Luft bei der Temperatur t;
τ' die Temperatur des Wasserbades bei dem Versuche mit siedenden Dämpfen.
$\varkappa$ der cubische Annäherungscoëfficient des Glases.



(Ph. 518.)

Es besteht dann die Gleichung:

$$1 + \alpha_v t = \frac{h_t(1 + \varkappa t)}{h_o + \frac{v}{V}\frac{1 + \varkappa\tau}{1 + \alpha_v\tau} \cdot h_o - \frac{v'}{V}\frac{1 + \varkappa\tau'}{1 + \alpha_v\tau'} \cdot h_t}.$$

Aus vier Versuchsreihen erhielt REGNAULT den Mittelwerth $\alpha = 0{\cdot}0036706$; der kleinste Werth war 0·0036693, der grösste 0·0036718.

Stellt man die Resultate REGNAULT's in den fünf Versuchsreihen zusammen, so erhält man

Versuchsreihe	Luft		Bemerkungen
I	0·0036623		Druck- und Volumänderung
II	36633	Spannungscoëfficient	fast constantes Volumen
III	36679	„	constantes Volumen
IV	36650	„	„ „
V	36706	Ausdehnungscoëfficient	constanter Druck

Nimmt man das Mittel aus den Versuchsreihen II, III und IV, die sich auf Beobachtungen mit constantem Volumen beziehen, so erhält **man** für **den** Spannungscoëfficienten α_p der Luft als Mittel

$$\alpha_p = 0{\cdot}0036654.$$

Diesem Werthe steht der Ausdehnungscoëfficient α_v bei constantem Druck in der Versuchsreihe V

$$\alpha_v = 0{\cdot}0036706$$

gegenüber. Der Unterschied von α_p und α_v kann durch die Abweichung der Luft vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz bei 100° erklärt werden.

Man habe eine Luftmasse bei 0° vom Volumen v_0 und dem Drucke p_0; die Luft werde bei constantem Druck p_0 bis 100° erwärmt, so dass sie das Volumen v_{100} einnimmt; dann ist

$$v_{100} = v_0(1 + \alpha_v \cdot 100)$$

Andererseits werde die Luft bei constantem Volumen v_0 bis 100° erwärmt; es steige der Druck von p_0 auf p_{100}; dann ist

$$p_{100} = p_0\,(1 + \alpha_p \cdot 100).$$

In dem ersten Fall erhält man bei 100° Luft vom Volumen v_{100} und dem Druck p_0, in dem zweiten Fall bei der gleichen Temperatur das Volumen v_0 und den Druck p_{100}. Folgt die Luft bei 100° nicht dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz, so ist

$$v_{100} \cdot p_0 = v_0 \cdot p_{100}\,(1 + \varepsilon) \qquad (4)$$

wo ε von Null verschieden ist und ein Maass für die Abweichung von dem genannten Gesetze darstellt.

Aus der obigen Gleichung folgt

$$v_o(1 + \alpha_v \cdot 100)p_o = v_0\,(1 + \alpha_p \cdot 100)p_o(1 + \varepsilon)$$

oder

$$\frac{1 + \alpha_v \cdot 100}{1 + \alpha_p \cdot 100} = 1 + \varepsilon. \qquad (5)$$

Mit den oben angegebenen Werthen für α_v und α_p wird

$$1 + \varepsilon = 1{\cdot}00038.$$

Geht man bei p_0 von dem Druck einer Atmosphäre (760 *mm*) aus, so ist p_{100} gleich 1040 *mm*. Es ergiebt sich also

$$\frac{v_{100} \cdot 760}{v_0 \cdot 1040} = 1{\cdot}00038.$$

Nach REGNAULT[1]) ist aber bei 0° für die Druckänderung der Luft von einer auf zwei Atmosphären

$$\frac{v \cdot 738{\cdot}72}{v' \cdot 1476{\cdot}25} = 1{\cdot}001414.$$

Bei 100° ist die entsprechende Abweichung geringer, und zwar nach AMAGAT[2]) nur

$$1{\cdot}00011.$$

Dieser Werth ist kleiner als der oben angegebene 1·00038, der sich nur auf eine Druckänderung von $\frac{1}{3}$ Atmosphäre bezieht. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass die Differenz $(\alpha_v - \alpha_p)$ in Wirklichkeit kleiner ist, als sie REGNAULT gefunden. Eine Stütze hierfür ist in den späteren Versuchen von JOLLY gegeben.

Die Resultate, welche REGNAULT mit andern Gasen als Luft erhielt, sind in der folgenden Tabelle angegeben; der Vollständigkeit halber ist Luft zugefügt.

---

[1]) REGNAULT, Mémoires de l'Acad. 21, pag. 329. 1847. Dieses Handbuch I. Bd., pag. 506.

[2]) AMAGAT, Ann. de chim. et de phys. (4) 28, pag. 274. 1873. Dieses Handbuch Bd. I., pag. 513.

	Spannungscoëfficient[1]) (const. Volumen) α_p	Ausdehnungscoëfficient[2]) (const. Druck) α_v
Stickstoff	0·0036682	—
Wasserstoff	36678	0·0036613
Kohlenoxyd	36667	36688
Kohlensäure . . .	36896	37099
Cyan	36821	38767
Stickoxydul	36763	37195
Schweflige Säure . .	36696	39018
Chlorwasserstoff . .	36812	—
Luft	36654	36706

Für Wasserstoff ist $\alpha_v < \alpha_p$; für alle andern Gase ist dagegen $\alpha_v > \alpha_p$.

5) Versuche von JOLLY.

JOLLY[3]) benutzte als Luftthermometer das früher (pag. 42) beschriebene Instrument, um den Spannungscoëfficienten α_p der Luft und einiger anderer Gase zu bestimmen. Er erhielt für Luft, bei der der Anfangsdruck zwischen 700 *mm* und 760 *mm* lag,

$$\alpha_p = 0{\cdot}0036695$$

als Mittel aus 20 Versuchen; der kleinste Werth war 0·0036650, der grösste 0·0036724.

In der folgenden Tabelle sind die von JOLLY bestimmten Spannungscoëfficienten, nach ihrer Grösse geordnet, wiederzugeben.

Gase	Spannungscoëfficienten $= \alpha_p$	Gase	Spannungscoëfficienten $= \alpha_p$
Wasserstoff	0·0036562	Sauerstoff	0·0036743
Stickstoff	36577	Kohlensäure	37060
Luft	36695	Stickoxydul	37067

MENDELEJEFF[4]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Spannungscoëfficienten der Luft unter gewöhnlichem Drucke, die von MAGNUS, REGNAULT und JOLLY gefunden wurden, gut übereinstimmen, wenn man eine Correction für die geographische Breite und die absolute Quecksilberausdehnung anbringt. Man erhält

	Spannungscoëfficienten der Luft beobachtet	corrigirt
MAGNUS	0·0036678	0·0036700
REGNAULT	36650	36694
JOLLY	36696	36702

II. Abhängigkeit der Ausdehnung der Gase vom Drucke.

REGNAULT[5]) hat die Frage, ob der Ausdehnungs- resp. Spannungscoëfficent der Gase eine Aenderung erfahre, wenn der Anfangsdruck bei 0° geändert wird,

---

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 4. pag. 5. POGG. Ann. 55, pag. 572. 1842.

[2]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 5, pag. 52. POGG. Ann. 57, pag. 139. 1842.

[3]) JOLLY, POGG. Ann. Jubelbd., pag. 82. 1874. — Mit dem JOLLY'schen Luftthermometer hatte RECKNAGEL schon im Jahre 1864 den Spannungscoëfficienten der Luft bestimmt und gefunden 0·0036682. (POGG. Ann. 123, pag. 127, Tabelle. 1864.

[4]) MENDELEJEFF, Ber. der chem. Ges. X, pag. 81. 1877; Beibl. 2, pag. 19. 1878.

[5]) REGNAULT, Mémoires de l'Academ. XXI, pag. 96. Ann. de chim. et de phys. (3) Bd. 5, pag. 52; POGG. Ann. 57. pag. 126. 1842.

für einige Gase, nämlich Luft, Wasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure näher untersucht. Um den Spannungscoëfficienten (constantes Volumen) zu bestimmen, bediente sich REGNAULT desselben Apparates, der bei seiner früheren vierten Methode angewendet wurde. Es zeigte sich, dass für die beiden nach dieser Methode untersuchten Gase, Luft und Kohlensäure, der Spannungscoëfficient mit wachsendem Drucke zunimmt.

Luft		Kohlensäure	
Druck in *mm* Quecksilber bei 0°	Spannungs-coëfficient α_p	Druck in *mm* Quecksilber bei 0°	Spannungs-coëfficient α_p
109·72	0·0036482	758·47	0·0036856
174·36	36513	901·09	36943
266·06	36542	1743·73	37523
374·67	36587	3589·07	38598
375·23	36572		
760·23	36650		
1678·40	36760		
1692·53	36800		
2144·18	36894		
3655·56	37091		

Um die Ausdehnungscoëfficienten α_v bei constantem Druck der Gase als Function des Druckes zu untersuchen, bediente sich REGNAULT zweier Methoden. Die erste derselben entsprach jener, die er schon bei gewöhnlichem Druck (760 *mm*) angewandt hatte und die früher (pag. 115) als die fünfte Methode beschrieben ist. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

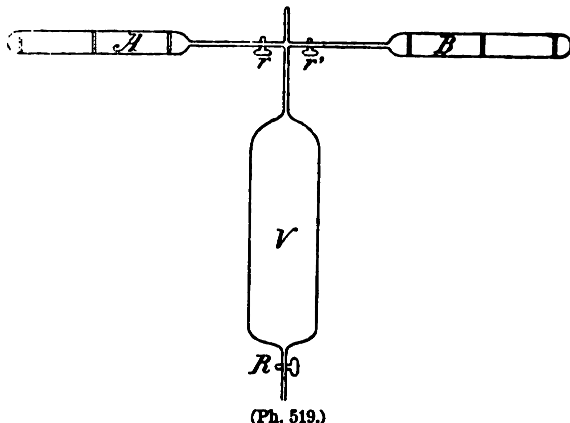
Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungscoëfficient α_v (const. Druck)	Gase	Druck in Millim. Quecksilber	Ausdehnungscoëfficient α_v (const. Druck)
Luft	760 2525 2620	0·0036708 36944 46964	Kohlen-säure	760 2520	0·0037099 38455
Wasser-stoff	760 2545	0·0036613 36616	Schwefl. Säure	760 987	0·0037099 39804

Die vorstehenden Werthe zeigen, dass von allen Gasen der Wasserstoff die geringste Veränderung des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Drucke aufweist; der geringe Zuwachs von 3 Einheiten in der letzten Decimale liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; somit ist anzunehmen, dass, so weit die Beobachtungen reichen, der Wasserstoff einen vom Druck unabhängigen Ausdehnungscoëfficienten besitzt. Die anderen Gase zeigen sämmtlich eine Vergrösserung des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck, und zwar ist diese um so grösser, je grösser der Ausdehnungscoëfficient schon bei normalem Drucke (760 *mm*) ausfällt. Wir werden später hierauf zurückkommen.

Die zweite Methode, welche REGNAULT[1]) bei grösseren Drucken anwandte, war eine indirekte. Zwei Messingcylinder *A* und *B* (Fig. 519) wurden von mög-

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Acad. XXVI, pag. 567. 1862.

lichst gleicher Grösse hergestellt und mit Ringen zur grösseren Festigkeit versehen. An diese Cylinder schlossen sich kupferne Röhren, die mit den Hähnen r_1 und r_2 versehen waren. Durch diese Hähne konnten die Cylinder mit einem dicken Cylinder V in Verbindung gesetzt werden, der unten durch den Hahn R verschliessbar war. Nachdem die Cylinder möglichst ausgetrocknet waren, wurde V mit einer Compressionspumpe in Verbindung gesetzt und das zu untersuchende Gas in die Cylinder eingepumpt. Nach Abschluss des Hahnes R wurde A mit schmelzendem Eise umgeben, während B von siedenden Dämpfen umspült wurde. Das Gas steht dann in beiden Cylindern A und B ebenso wie in V unter dem Drucke x, der vorläufig unbekannt ist. Nach einiger Zeit werden die beiden Hähne r und r_1 geschlossen, die Cylinder A und B entfernt und gewogen. Das Gewicht der Cylinder ergab das Gewicht der eingeschlossenen Luft im Moment, wo die Hähne r_1 und r_2 geschlossen wurden. Aus diesen berechnet sich der Ausdehnungscoëfficient in folgender Weise:



(Ph. 519.)

Es sei p das Gewicht des Gases im Cylinder A,
" " p' " " " " " " B,
" " V und V' das Volumen der Cylinder A und B bei 0°,
" " $\varkappa$ der cubische Ausdehnungscoëfficient des Messings,
" " d das Gewicht eines Cubikcentimeters Gas bei 0° und 760 *mm* Druck,

dann ist

$$p = V \cdot d \cdot \frac{x}{760}$$

$$p' = V' \cdot d \cdot \frac{x}{760} \, \frac{1 + \varkappa t}{1 + \alpha_v t}.$$

Eliminirt man x, so hat man

$$\alpha_v = \left(\frac{p}{p'} \cdot \frac{V'}{V} (1 + \varkappa t) - 1\right) \frac{1}{t}.$$

Die erste der beiden Gleichungen liefert auch den Druck x des Gases; nur ist zu bemerken, dass der so berechnete Werth x nicht ganz richtig ist, weil die Voraussetzung der obigen Gleichung zu Grunde liegt, dass innerhalb der Grenzen 760 *mm* und x das Boyle-Mariotte'sche Gesetz richtig sei. Um den genaueren Werth des Gasdrucks zu erhalten, ist die Abweichung des Gases vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz bei 0° zu berücksichtigen. Auf den Ausdehnungscoëfficienten α hat dieses indess keinen Einfluss, da in die Gleichung, welche α liefert, der Werth von x nicht eingeht.

Regnault dehnte die Untersuchung bis zu dem Druck von 14 *m* Quecksilber aus; dieselbe bezog sich auf Luft und Kohlensäure.

Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne | mit Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz		Ausdehn.-coëfficient. (const. Dr.) α_v	Gas	Druck d. Gases in Millim. Quecksilber ohne | mit Berücksichtigung der Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz		Ausdehn.-coëfficient. (const. Dr.) α_v
Luft	3857·5	3844·3	0·0037242	Kohlen-säure	4297·0	4167·7	0·0039956
	6554·4	6515·3	37668		4427·5	4333·9	40061
	10429·3	10335·4	37825		7383·4	7115·6	42269
	10578·8	10482·4	37826		8487·7	8165·1	42519
	10982·8	10879·7	37984		8978·9	8545·5	44064
	11640·6	11526·7	38012		9232·4	8784·8	44081
	12678·8	12558·4	37942		13299·3	12271·4	48577
	12971·7	12833·2	37979				
	14414·6	14248·5	38422				

REGNAULT hat die Ausdehnungscoëfficienten der Luft durch eine Formel darzustellen gesucht. Da die Ausdehnungscoëfficienten weniger schnell als der Druck wachsen, so hielt es REGNAULT für wahrscheinlich, dass sie bei weiter wachsendem Druck eine Grenze erreichen und stellte diese Eigenschaft durch eine Exponentialformel dar. Bezeichnet man mit C den Werth $(1 + 100\alpha)$, bedeutet ferner x den Druck des Gases in Meter-Quecksilber und sind a, b, d Constanten, so setzte REGNAULT

$$C = a - b \cdot d^x,$$

wo

$$a = 1{\cdot}411454$$
$$\log b = 0{\cdot}6575773 - 2$$
$$\log d = 0{\cdot}9850131 - 1$$

war. Nach dieser Gleichung ergeben sich folgende Werthe:

Druck im m	Ausdehnungscoëfficient der Luft bei constantem Druck	Druck im m	Ausdehnungscoëfficient der Luft bei constantem Druck.
0	0·0036600	11	0·0038036
1	36754	12	38141
2	36903	13	38243
3	37047	14	38342
4	37186	15	38437
5	37320	20	38866
6	37450	30	39531
7	37575	40	40002
8	37697	50	40336
9	37814	100	41001
10	37927	∞	41145

Die vorstehenden Werthe schliessen sich den Beobachtungen gut an; da diese indessen nur bis zu einem Druck von 14 m reichen, so haben die weiter berechneten Werthe keine hinreichende Sicherheit mehr, um weitere Schlüsse darauf zu bauen. REGNAULT hat für Kohlensäure keine Formel berechnet, welche der obigen entspricht; jedenfalls würde aber der Grenzwerth, wenn überhaupt ein solcher vorhanden ist, für die Kohlensäure höher, als für Luft sein, denn der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bei 7 m Druck hat den für Luft berechneten Grenzwerth schon überschritten.

Eine andere Frage ist die, ob die Ausdehnungscoëfficienten nicht eine untere ·enze besitzen, der sie sich annähern, wenn der Druck hinreichend vermindert rd, und ob diese Grenze nicht für alle Gase dieselbe ist. REGNAULT glaubt ese Fragen bejahen zu können. Die allen Gasen gemeinsame Grenze des ısdehnungscoëfficienten müsste jedenfalls sehr nahe mit dem Werthe übereinmmen, den der Wasserstoff bei Atmosphärendruck zeigt, da dieser mit wachsen:m Druck keine oder nur eine äusserst geringe Aenderung hat. Der Werth für asserstoff bei constantem Druck ist 0·0036613. Mit diesem Werth stimmt in :r That der Werth für Luft nahe überein, der von REGNAULT nach obiger ›rmel für minimalen Druck berechnet wurde, nämlich 0·0036600.

Stellt man aber folgende Vergleichung an:

Luft			
Anfangsdruck in *mm*	Ausdehnungscoëfficient (const. Druck)	Spannungscoëfficient (const. Volumen)	Differenz
109·7	0·0036600	0·0036482	0·0000118
760	36708	36650	58

› findet man, dass die Differenz der beiden Coëfficienten bei 109·7 *mm* grösser t, als bei 760 *mm*. Würde dies Resultat sicher sein, so würde daraus folgen, ass die Luft bei 100 *mm* Druck eine stärkere Abweichung vom BOYLE-MARIOTTEchen Gesetz besitzt als bei 760 *mm* Druck. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich nd daraus folgt, dass die Ausdehnungscoëfficienten bei kleineren Drucken, als 60 *mm*, nicht in ihrer fünften Decimale sicher gestellt sind.

Die Auffassung REGNAULT's, dass mit abnehmendem Drucke die Ausdehnungsınd Spannungscoëfficienten der Gase selbst abnehmen bis zu einem Grenzwerth, ist durch neuere Versuche von G. MELANDER nicht bestätigt. MELANDER[1]) hat Luft, Kohlensäure und Wasserstoff untersucht und die Spannungscoëfficienten bis zu sehr kleinen Drucken verfolgt. In der folgenden Tabelle sind einige Resultate zusammengestellt; in derselben bedeutet p den Druck des Gases in *mm* Quecksilber bei 0°, α_p den zugehörigen Spannungscoëfficienten.

Luft		Kohlensäure		Wasserstoff	
p	α_p	p	α_p	p	α_p
752	0·0036660	749	0·0037264	764·5	0·0036504
376	36624	347	36856	351·7	36518
260	36606	267	36803	191·0	36547
170	36594	169·1	36701	111·7	36548
100	36630	101·5	36657	48·4	36595
78	36657	55·8	36641	20·1	36721
51·8	36717	18·1	36753	9·3	37002
29·1	36853				
13·2	37172				
6·6	37627				

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der Spannungscoëfficient der Luft mit dem Druck abnimmt, bis letzterer etwa 170 *mm* geworden ist. Wird der Druck noch kleiner, so wächst der Spannungscoëfficient mit abnehmendem Druck. Auch bei der Kohlensäure nimmt der Spannungscoëfficient mit dem Drucke ab; aber auch hier hat der Coëfficient bei einem bestimmten Druck, etwa 56 *mm*, ein Minimum. Beim Wasserstoff wächst dagegen der Spannungscoëfficient, wenn der

[1]) MELANDER, WIED. Ann. 47, pag. 135. 1892.

Druck kleiner wird; falls ein Minimum des Spannungscoëfficienten des Wasserstoffs existirt, so liegt dies Minimum bei einem Drucke, der höher ist als 764 *mm*. Wenn man das Resultat MELANDER's verallgemeinern darf, so würde sich ergeben: Der Spannungscoëfficient hat bei einem bestimmten Druck ein Minimum; dieser Druck ist für verschiedene Gase verschieden. Die oben angegebenen Werthe sind Mittelwerthe, die nach dem Urtheil des Autors nur kleine wahrscheinliche Fehler besitzen; so ist der grösste wahrscheinliche Fehler für die Luft bei einer Versuchsreihe nur 0·0000025; für Kohlensäure und Wasserstoff sind die grössten vorkommenden wahrscheinlichen Fehler noch kleiner.

H. KAYSER[1]) hat auf einen Umstand aufmerksam gemacht, der für die Bestimmung der Spannungscoëfficienten von Wichtigkeit ist. Wurde gewöhnliche Luft zur Füllung des Apparates benutzt, die durch Kalilauge und Schwefelsäure in einen grossen Gasbehälter trat, dessen Boden mit Phosphorsäureanhydrid gefüllt war, so zeigten sich bedeutende Unterschiede des Spannungscoëfficienten, auch wenn der Anfangsdruck nahezu der gleiche war; es ergaben sich Werthe zwischen 0·003667 und 0·003676. Wurde dagegen die Luft durch entfettete Wolle filtrirt und hierdurch von Staubtheilchen befreit, so ergaben sich viel übereinstimmendere Werthe der Spannungscoëfficienten. Die Staubtheilchen haben auf ihrer Oberfläche verdichtete Luft, welche während der Erhitzung zum Theil losgelassen wird. Je mehr Staubtheilchen pro Volumeinheit vorhanden sind, um so grösser wird daher der Spannungscoëfficient ausfallen.

ANDREWS und AMAGAT haben die Ausdehnungs- und Spannungscoëfficienten bis zu sehr hohen Drucken verfolgt.

In der folgenden Tabelle sind die Ausdehnungscoëfficienten für Kohlensäure nach Beobachtungen von ANDREWS[2]) angegeben.

Ausdehnungscoëfficienten (constanter Druck) der Kohlensäure.

Druck in Atmosphären	Temperaturintervall von 0 bis 7·5°	von 0 bis 64°	von 64 bis 100°
17·09	—	0·005136	0·004747
20·10	0·00607	5533	4958
22·26	—	5811	5223
24·81	0·00700	6204	5435
27·59	782	6737	5730
31·06	895	7429	6169
34·49	1097	8450	6574

Der Ausdehnungscoëfficient für noch höhere Drucke wurde zwischen 64° und 100° bestimmt, und hierbei das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt.

In der folgenden Tabelle bedeutet p den Druck in Atmosphären und α'_v den Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure (const. Druck) zwischen 64° und 100°, das Volumen bei 64° als Einheit gesetzt; es wurde also α'_v nach der Formel

$$v_{100} = v_{64}[1 + \alpha'_v(100 - 64)]$$

berechnet.

p	α'_v	p	α'_v	p	α'_v
17·09	0·003572	31·06	0·004187	64·96	0·006512
20·10	3657	34·49	4266	81·11	8033
22·26	3808	40·54	4596	106·90	13150
24·81	3892	46·54	4946	145·50	18222
27·69	4008	54·33	5535	223·00	08402

[1]) H. KAYSER, WIED. Ann. 34, pag. 607. 1888.

[2]) ANDREWS, Philos. mag. (5) III, pag. 63. 1876.

Aus den Zahlen geht hervor, 1) dass die Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen, 2) dass die Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck wachsen bis zu einer bestimmten Grenze, dann aber wieder abnehmen. Diese Abnahme ist eine sehr starke, denn bei 223 Atmosphären-Druck ist der Ausdehnungscoëfficient nicht halb so gross, wie bei dem Druck von 145·5 Atm.

Auch die Spannungscoëfficienten (constantes Volumen) der Kohlensäure sind von ANDREWS untersucht. Die Resultate waren:

Spannungscoëfficienten der Kohlensäure.

Druck in Atmosphäre bei 0°	Temperaturintervall von 0 bis 3·5°	von 0 bis 64°	von 64 bis 100°
16·42	—	0·004754	0·004607
21·48	0·00537	5237	4966
25·87	588	5728	5406
30·37	—	6357	5861
33·53	734	6937	6334

Für noch höhere Drucke ist der Spannungëscofficient α'_p zwischen 64° und 100° untersucht, und der Druck bei 64° als Einheit gesetzt. In der folgenden Tabelle bedeutet p diesen Druck.

p	α'_p	p	α'_p	p	α'_p
21·42	0·003526	42·74	0·004166	94·27	0·007018
28·65	3718	48·40	4387		
35·29	3956	67·65	5392		

Es zeigt sich, dass auch der Spannungscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt, und mit wachsendem Drucke wächst; ein Maximum ist aber nicht nachgewiesen. Vergleicht man für gleiche Drucke und gleiche Temperaturintervalle α_v mit α_p, so findet man durchweg

$$\alpha_v > \alpha_p,$$

d. h. der Ausdehnungscoëfficient ist grösser als der Spannungscoëfficient. Dieses Resultat stimmt mit dem pag. 117 hervorgehobenen, welches sich auf den Druck einer Atmosphäre bezog, überein.

AMAGAT[1]) hat die Ausdehnung der schwefligen Säure und der Kohlensäure als Function der Temperatur bis zu 250° untersucht. Die von ihm angewandte Methode war jener ähnlich, die REGNAULT (erste Methode) benutzt hatte. Es wurden aber gleichzeitig zwei Apparate verwendet, von denen der eine mit Luft gefüllt war; hierdurch war es möglich, eine Reihe von Fehlerquellen fast vollständig auszuschliessen und sich fast ganz unabhängig von kleinen Fehlern in den Temperaturangaben zu machen. Im Folgenden sind die Ausdehnungscoëfficienten (constanter Druck) angegeben; der Anfangsdruck ist eine Atmosphäre.

Temperatur-intervall	Ausdehnungs-coëfficient α_v d. schweflig. Säure	Temperatur-intervall	Ausdehnungs-coëfficient α_v d. Kohlensäure
10 bis 60°	0·003904	0 bis 50°	0·003714
10 „ 100°	3863	0 „ 100°	3711
10 „ 150°	3832	0 „ 150°	3706
10 „ 200°	3822	0 „ 200°	3704
10 „ 250°	3798	0 „ 250°	37028

[1]) AMAGAT, Ann. de. chim. et de phys. IV. 29, pag. 252. 1873.

Berechnet man hieraus die Ausdehnungscoëfficienten für verschiedene Temperaturen, so erhält man

Temperatur	Schweflige Säure α_v	Kohlensäure α_v
0		
25	0·00413	0·003724
50	394	—
75	3846	3704
100	3757	3695
150	3718	3690
200	3695	3687
250	3685	3682

Der Ausdehnungscoëfficient nimmt mit wachsender Temperatur ab; diese Abnahme wird aber für gleiche Temperaturintervalle mit wachsender Temperatur kleiner.

Ferner ist von AMAGAT[1]) der Ausdehnungscoëfficient von Kohlensäure, Aethylen und Wasserstoff bis zu sehr hohen Drucken verfolgt, hierbei allerdings nur bis zu 100°. Der Coëfficient α'_v ist für jedes Temperaturintervall t_1 bis t_2 aus der Formel

$$v_2 = v_1 [1 + \alpha'_v (t_2 - t_1)]$$

berechnet. In der folgenden Tabelle stellt p den Druck des Gases in Meter-Quecksilber dar.

Ausdehnungscoëffiienten α'_v der Kohlensäure[2]).

	Temperaturintervall					Temperaturintervall			
p	18 bis 35°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	p	18 bis 35°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°
40	flüssig	0·0074	0·0058	0·0046	200	0·0039	0·0052	0·0071	0·0072
60	—	196	96	52	220	—	48	57	63
80	0·0113	500	176	89	240	33	45	51	56
100	72	217	238	135	260	—	40	45	48
120	62	114	151	123	280	29	39	42	46
140	—	85	128	127	300	—	38	39	44
160	43	66	95	108	320	25	37	38	40
180	—	56	79	87					

Ausdehnungscoëfficienten α_v des Aethylens[2]).

	Temperaturintervall					Temperaturintervall			
p	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°	p	20 bis 40°	40 bis 60°	60 bis 80°	80 bis 100°
30	0·0084	0·0064	0·0046	0·0040	160	0·0041	0·0057	0·0061	0·0058
60	366	178	97	67	200	34	43	44	44
80	121	195	132	88	240	30	35	36	34
100	79	108	121	100	280	27	31	30	29
120	62	75	95	82	320	25	27	24	24
140	48	62	76	68					

[1]) AMAGAT, Ann. de. chim. et de phys. 5. Bd. 22, pag. 353. 1381.

[2]) Die so berechneten Ausdehnungscoëfficienten beziehen sich nicht auf das Volumen bei 0° als Einheit, sondern in jedem Falle auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der unteren Temperaturgrenze entspricht.

Ausdehnungscoëfficienten α_v' des Wasserstoffs [1]).

p	Temperaturintervall 17 bis 60°	60 bis 100°	p	Temperaturintervall 17 bis 60°	60 bis 100°
40	0·0033	0·0029	260	0·0030	0·0025
100	33	28	320	28	24
180	31	27			

Aus den Ergebnissen für Kohlensäure sieht man, dass α'_v für das gleiche Temperaturintervall bei einem bestimmten Druck ein Maximum besitzt; der Druck, für den das Maximum eintritt, liegt um so höher, je höher das Temperaturintervall ist; es ist dies, wie AMAGAT hervorhebt, derjenige Druck, für den das Produkt aus Druck und Volumen ein Minimum wird. Das gleiche Resultat gilt auch für Aethylen. Die Coëfficienten für die verschiedenen Temperaturintervalle sind nicht unmittelbar mit einander vergleichbar, weil ihnen verschiedene Einheiten zu Grunde liegen. Bezeichnet man drei Temperaturen mit t_1, t_2, t_3, (wo $t_1 < t_2 < t_3$ sei) und die entsprechenden Volumina mit v_1, v_2, v_3, so hat man

$$v_2 = v_1\,[1 + \alpha_{1,2}\cdot(t_2 - t_1)]$$
$$v_3 = v_2\,[1 + \alpha_{2,3}\,[t_3 - t_2)]$$

wo $\alpha_{1,2}$ resp. $\alpha_{2,3}$ die oben mitgetheilten Coëfficienten α_v' darstellen. Daraus ergiebt sich

$$\alpha_{1,2} = \frac{v_2 - v_1}{v_1(t_2 - t_1)}; \quad \alpha_{2,3} = \frac{v_3 - v_2}{v_2(t_3 - t_2)}.$$

Ist nun $t_2 - t_1 = t_3 - t_2$, so ist $\alpha_{3,2}$ auch dann kleiner als $\alpha_{1,2}$, wenn auch $v_2 - v_1 = v_3 - v_2$ wäre.

Setzt man, um vom Volumen bei 0° auszugehen,

$$\begin{aligned} v_3 &= v_o(1 + \beta t_3) \\ v_1 &= v_o(1 + \beta t_1), \end{aligned} \qquad (6)$$

so setzt man

$$\beta = \frac{A - 1}{t_3 - A\cdot t_1}, \qquad (7)$$

wo $A = \frac{v_3}{v_1}$ ist.

Aus den obigen Gleichungen ergiebt sich:

$$A = \frac{v_3}{v_1} = [1 + \alpha_{2,3}(t_3 - t_2)]\,[1 + \alpha_{1,2}(t_2 - t_1)].$$

Es lässt sich also β aus den mitgetheilten Zahlen berechnen; wenn indessen A einen grossen Werth annimmt, so wird β negativ, d. h., da die Ausdehnung nicht mehr annähernd proportional der Temperatur ist, sind die Gleichungen (6) für β unzulässig. Dieser Fall tritt z. B. ein bei der Kohlensäure, wenn man die Werthe für den Druck von 80 m zu Grunde legt. Indessen hat es doch ein Interesse, beim Wasserstoff die Rechnung nach der Gleichung (7) durchzuführen; man erhält

Wasserstoff.

p	β	p	β
40	0·00350	260	0·00306
100	344	320	288.
180	325		

[1]) Die so berechneten Ausdehnungscoëfficienten beziehen sich nicht auf das Volumen bei 0° als Einheit, sondern in jedem Falle auf dasjenige Volumen als Einheit, welches der unteren Temperaturgrenze entspricht.

Der Ausdehnungscoëfficient nimmt also beim Wasserstoff mit wachsendem Druck, wenn dieser sehr gross wird, ab; ob eine solche Abnahme auch bei wachsender Temperatur eintritt, darüber geben die mitgetheilten Zahlen keinen Aufschluss.

III. Vergleichung der Versuchsresultate mit der Formel von VAN DER WAALS.

Die Formel[1]) von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha \cdot t). \tag{8}$$

berücksichtigt die Cohäsion und die Ausdehnung der Moleküle. Setzt man die Cohäsion gleich Null ($a = 0$) und ebenso auch die Ausdehnung ($b = 0$), so resultirt die Formel

$$p \cdot v = R(1 + \alpha \cdot t)$$

die das Gesetz von BOYLE-MARIOTTE und dasjenige von GAY-LUSSAC in sich vereinigt.

Unter der Voraussetzung, dass das Volumen resp. der Druck des Gases bei 0° gleich v_0 resp. p_0 sei, erhält man aus Gleichung (8)

$$\left(p_0 + \frac{a}{v_0^2}\right)(v_0 - b) = R(1 + \alpha \cdot t). \tag{9}$$

Um den Spannungscoëfficienten (bei constantem Volumen)

$$\alpha_p = \frac{p - p_0}{p_0 \cdot t}$$

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) v gleich v_0 zu setzen und findet aus (8) und (9)

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 \cdot v_0^2}\right)\alpha. \tag{10}$$

Um dagegen den Ausdehnungscoëfficienten (bei constantem Druck)

$$\alpha_v = \frac{v - v_0}{v_0 \cdot t}$$

zu erhalten, hat man in Gleichung (8) p gleich p_0 zu setzen; dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_0}\right)}{1 - \frac{a}{p_0 \cdot v \cdot v_0}\left(1 - b\frac{v + v_0}{v \cdot v_0}\right)} \cdot \alpha \tag{11}$$

Setzt man $a = o = b$, so wird

$$\alpha_p = \alpha_v = \alpha$$

In diesem Falle zeigen die Gase keine Abweichung vom BOYLE-MARIOTTE-schen Gesetz und haben sämmtlich den gleichen Spannungs- und Ausdehnungs-coëfficienten. Ein solches Gas existirt nicht.

Ist $a = o$; $b > o$, so ist

$$\alpha_p = \alpha,$$

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right)\alpha, \tag{12}$$

daher

$$\alpha_v < \alpha_p$$

Dieser Fall ist annähernd beim Wasserstoff verwirklicht; für diesen hat REGNAULT den Ausdehnungscoëfficienten kleiner als den Spannungscoëfficienten

[1]) v. d. WAALS, die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes; deutsch von ROTH, Leipzig 1881, pag. 63. — O. E. MEYER, kinetische Theorie der Gase 1877, pag. 72. — Vergl. Bd. I dieses Handbuchs, pag. 520.

gefunden. Ferner zeigt sich beim Wasserstoff, dass das Produkt von Druck und Volumen mit wachsendem Druck bei constanter Temperatur wächst. Auch dieses Resultat wird verständlich, wenn man in der Gleichung (8) $a = 0$ setzt. Man erhält dann, wenn p_1 und p_2 zwei Drucke bezeichnen

$$p_1 v_1 = R(1 + \alpha t) + b p_1$$
$$p_2 v_2 = R(1 + \alpha t) + b p_2.$$

Ist $p_2 > p_1$, so ist hiernach auch $p_2 v_2 > p_1 v_1$, wie es der Wasserstoff schon bei kleinen Drucken zeigt, im Gegensatz zu den übrigen Gasen, bei denen zunächst $p \cdot v$ mit wachsendem Druck bis zu einem Minimum abnimmt.

Ist $a > 0$; $b = 0$, so wird

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_o^2}\right) \cdot \alpha,$$

$$\alpha_v = \frac{1 + \frac{a}{p_o v_o^2}}{1 - \frac{a}{p_o v \cdot v_o}} \cdot \alpha, \qquad (13)$$

daher

$$\alpha_v > \alpha_p > \alpha.$$

Der Fall $\alpha_v > \alpha_p$ trifft bei allen Gasen mit Ausnahme des Wasserstoffs zu, so lange die Drucke nicht zu gross werden; man darf daraus aber nicht schliessen, dass bei diesen Gasen b nahezu Null sei, sondern nur, dass der Einfluss von a gegenüber dem von b vorwiegend ist.

Die Gleichung (10) zeigt, dass α_p mit wachsendem Drucke p_o wächst, so lange $p_o \cdot v_o^2$ mit wachsendem Drucke abnimmt. Da aber das Produkt $p_o v_o$, wenn man zunächst vom Wasserstoff absieht, mit wachsendem Druck bis zu einem Minimum abnimmt, v_o selbst gleichfalls mit wachsendem Druck kleiner wird, so wird

$$\frac{a}{p_o \cdot v_o^2} \text{ und damit auch } \alpha_p$$

mit wachsendem Drucke bis zu sehr hohen Drucken wachsen. Die Beobachtungen von REGNAULT für Luft und Kohlensäure (pag. 118), die bis zu einem Drucke von 3·6 *m* reichen, bestätigen dies. Auch die Beobachtungen von ANDREWS (pag. 123) bestätigen das gewonnene Resultat: die Spannungscoëfficienten wachsen, wenn der Anfangsdruck von 16 bis 33 resp. 94 Atmosphären gesteigert wird.

Die Ausdehnungscoëfficienten α_v zeigen nach der Gleichung (11) eine complicirtere Abhängigkeit vom Druck als die Spannungscoëfficienten. So lange der Einfluss von a gegenüber b vorherrschend ist, wird α_v mit wachsendem Druck wachsen; erst, wenn der Einfluss von b der stärkere wird, wird α_v mit wachsendem Druck abnehmen. Nach den Versuchen von ANDREWS (pag. 122) wächst der Ausdehnungscoëfficient der Kohlensäure bis zu dem höchsten Druck, der erreicht wurde, nämlich bis zu 34·5 Atmosphären. AMAGAT hat aber den Druck so weit gesteigert, dass eine Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Drucke eintrat. In niedrigen Temperaturen bis 60° liegt der betreffende Grenzdruck für Kohlensäure etwa bei 80 *m* Quecksilber, in höheren Temperaturen (zwischen 60 und 100°) etwa bei 100 *m* Quecksilber. Nach dem gleichen Beobachter zeigt der Wasserstoff schon bei niedrigeren Drucken eine Abnahme des Ausdehnungscoëfficienten mit wachsendem Druck (vergl. pag. 125). Es entspricht dies der Gleichung (12), in welcher $a = 0$ gesetzt ist; hiernach nimmt α_v mit abnehmendem v_o, also mit wachsendem Druck, fortwährend ab.

IV. Abhängigkeit der Spannungs- und Ausdehnungscoëfficienten von der Temperatur. Vergleichung der Gasthermometer.

Nach der Formel

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_o^2}\right) \alpha$$

ist der Spannungscoëfficient α_p unabhängig von der Temperatur, wenn a nicht von der Temperatur abhängt. Dies gilt nicht bloss für Luft, sondern auch für alle anderen Gase.

Aus den Untersuchungen REGNAULT's[1]) über den Gang verschiedener Gasthermometer (bei constantem Volumen) ergiebt sich, dass die Spannungscoëfficienten von Wasserstoff und Kohlensäure unabhängig von der Temperatur sind, wenn die Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen wird. Die folgende Tabelle giebt eine Vergleichung zwischen den Angaben des Luftthermometers und der Thermometer, die mit Wasserstoff resp. Kohlensäure gefüllt sind.

Temperaturangaben des Thermometers mit								
Luft	Wasserstoff	Differenz	Lutt	Kohlensäure	Differenz	Luft	Kohlensäure	Differenz
0°	0°		0°	0°		0°	0°	
112·37	112·25	+ 0·12	102·63	102·73	— 0·10	108·52	108·39	+ 0·13
141·75	141·91	— 0·16	133·18	133·41	— 0·23	183·52	183·15	— 0·03
185·66	185·78	— 0·12	159·78	160·00	— 0·22	181·84	181·85	— 0·01
185·21	185·29	— 0·08	185·11	185·48	— 0·37	236·09	235·93	+ 0·16
209·45	209·51	— 0·06	210·69	210·80	— 0·11	307·62	307·66	— 0·04
228·87	228·88	— 0·01	241·37	241·44	— 0·07			
277·42	277·41	+ 0·01	267·35	267·45	— 0·10			
325·40	325·21	+ 0·19	298·78	298·86	— 0·08			
			322·80	322·91	— 0·11			
Druck des Gases bei 0° für die vorstehenden Versuche in *mm*.								
754·22	754·48			741·19			463·82	

Die erste Gruppe der Versuche, die sich auf Luft und Wasserstoff bezieht, zeigt im Maximum eine Differenz von 0·019; die Differenzen sind bald positiv, bald negativ und werden durch Beobachtungsfehler erklärt. Der Spannungscoëfficient des Wasserstoffs ist also unabhängig von der Temperatur.

Die zweite Versuchsgruppe zeigt, dass das Kohlensäurethermometer immer etwas höhere Temperaturen geliefert hat, als das Luftthermometer. REGNAULT hat als Spannungscoëfficient für Kohlensäure bei diesen Versuchen (Anfangsdruck der Kohlensäure 741·19 *mm*) 0·003695 eingeführt. Würde man einen etwas grösseren Werth für α_p verwenden, so würden die Differenzen bald positiv, bald negativ werden. In der dritten Versuchsreihe, die sich gleichfals auf Kohlensäure bezieht, ist die Uebereinstimmung der beiden Angaben sehr gut; REGNAULT hat hier (Anfangsdruck der Kohlensäure 463·82 *mm*) für den Spannungscoëfficienten 0·003682 eingeführt. REGNAULT schliesst aus den Vergleichungen, dass der Spannungscoëfficient der Kohlensäure ebenfalls von der Temperatur unabhängig sei.

Für schweflige Säure erhielt REGNAULT Spannungscoëfficienten, die mit wachsender Temperatur abnehmen. Indem er zwei Thermometer mit Luft und schwefliger Säure mit einander verglich und aus den Beobachtungen bei 0 und

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Académ. XXI, pag. 185. 1847.

100° den Spannungscoëfficienten der schwefligen Säure berechnete, ergaben sich folgende Resultate.

Temperatur des Thermometers mit					
Luft	schwefliger Säure	Differenz	Luft	schwefliger Säure	Differenz
0°	0°		0°	0°	
98·12	98·12	0·00	97·56	97·56	0·00
102·45	102·38	+ 0·07	137·24	136·78	+ 0·46
185·42	184·20	+ 1·22	195·42	194·21	+ 1·21
257·17	254·93	+ 2·16	228·16	226·59	+ 1·57
299·90	297·18	+ 2·72	229·38	227·65	+ 1·73
310·31	307·41	+ 2·98	260·84	258·75	+ 2·09
			320·68	317·73	+ 2·95
	Druck bei 0° 751·47 *mm*			Druck bei 0° 588·70 *mm*	

Die Differenzen der beiden Thermometer wachsen mit wachsender Temperatur. REGNAULT hat für die erste Versuchsreihe die mittleren Spannungscoëfficienten berechnet zwischen 0° und den entsprechenden Temperaturen.

Spannungscoëfficient der schwefligen Säure.

zwischen den Temperaturen	α_p	zwischen den Temperaturen	β_p
0° und 98·12°	0·0038251	102·45 und 185·45	0·003769
0° „ 102·45°	38225	102·45 „ 257·17	3771
0° „ 185·42°	37999	102·45 „ 299·30	3773
0° „ 257·17°	37923	102·45 „ 310·31	3771
0° „ 299·90°	37913		
0° „ 310·31°	37893		

Nach dieser Berechnung nimmt der mittlere Spannungscoëfficient von 0·003825 bis auf 0·003789 ab, wenn von 0° ausgehend, die zweite Temperatur von 98 bis 310° wächst.

VAN DER WAALS hat aber gezeigt, dass diese Abnahme von α_p keinen Widerspruch gegen seine Gleichung begründen kann, nach der α_p unabhängig von der Temperatur sein soll. Denn die Werthe, welche REGNAULT für α_p erhielt, beziehen sich nicht auf eine constante Gasmenge und sind deshalb nicht vergleichbar. Während nämlich das Gasthermometer, welches die schweflige Säure enthält, von 0 auf 100° erwärmt wird, lösst sich ein Theil des an den Gefässwänden condensirten Gases los; hierdurch ist bei 100° mehr wirksam als bei 0°, und daher muss der Spannungscoëfficient zwischen 0 und 100° grösser gefunden werden, als ohne eine solche Loslösung des condensirten Gases geschehen wäre. Bei weiterer Erwärmung über 100° löst sich nur mehr wenig Gas von den Wänden ab und desshalb wird der Spannungscoëfficient kleiner gefunden. Bezeichnet man mit p_0, p_1, p_2 drei Drucke, die den Temperaturen o, t_1, t_2 entsprechen, so hat man

$$p_1 = p_o(1 + \alpha_1 \cdot t_1)$$
$$p_2 = p_o(1 + \alpha_2 \cdot t_2).$$

Daher

$$p_2 - p_1 = p_o(\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1) = p_o \beta_p \cdot (t_2 - t_1)$$

oder

$$\beta_p = \frac{\alpha_2 t_2 - \alpha_1 t_1}{t_2 - t_1}.$$

Berechnet man nach dieser Formel die Spannungscoëfficienten β_p, indem man in jedem Falle $t_1 = 102{\cdot}45$ setzt, so erhält man die Werthe, welche in der vierten Verticalreihe der obigen Tabelle angegeben sind. Wie man sieht, zeigt β_p keinen ausgesprochenen Gang mit der Temperatur mehr; die Werthe steigen und fallen und sind sämmtlich kleiner als die von REGNAULT berechneten α_p. VAN DER WAALS hat gezeigt, dass unter Berücksichtigung der oben genannten Eigenschaft der schwefligen Säure auch die Temperaturangaben des Schwefelsäurethermometers mit denen des Luftthermometers gut übereinstimmen.

Dagegen zeigen die Versuche von ANDREWS (pag. 20) für Kohlensäure, dass der Spannungscoëfficient mit wachsender Temperatur abnimmt, wenn der Anfangsdruck bedeutend grösser als eine Atmosphäre ist. Ist z. B. der Anfangsdruck bei 0° gleich 21·48 Atmosphären, so ist der Spannungscoëfficient

zwischen	0°	und	6·5°	gleich	0·00537
„	0	„	64	„	524
„	64	„	100°	„	497

Nach diesen Versuchen ist die Grösse a in der Gleichung von VAN DER WAALS

$$\alpha_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v_0^2}\right)\alpha,$$

doch nicht für alle Gase unabhängig von der Temperatur. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass auch bei der Kohlensäure eine Oberflächen-Verdichtung, deren Grösse mit der Temperatur abnimmt, dazu beigetragen hat, die Veränderung des Spannungscoëfficienten herbeizuführen.

Der Ausdehnungcoëfficient α_v ist nach der Formel von VAN DER WAALS gegeben durch Gleichung (11). Um die Abhängigkeit des α_v von der Temperatur zu erkennen, ist in dieser Gleichung v durch

$$v = v_o(1 + \alpha_v \cdot t)$$

zu ersetzen. Dies liefert

$$\alpha_v = \frac{\left(1 + \frac{a}{p_o \cdot v_0^2}\right)\left(1 - \frac{b}{v_o}\right)}{1 - \frac{a}{p_o \cdot v_0^2(1 + \alpha_v \cdot t)}\left[1 - \frac{b}{v_o}\left(\frac{2 + \alpha_v \cdot t}{1 + \alpha_v \cdot t}\right)\right]} \cdot \alpha.$$

Für nicht zu hohe Drucke kann man den Nenner N des obigen Ausdrucks gleich

$$N = 1 - \frac{a}{p_o \cdot v_o^2(1 + \alpha_v \cdot t)}$$

setzen. Es wird N mit wachsendem t grösser, folglich wird α_v mit wachsender Temperatur abnehmen. Dieses Resultat wird auch schon bei gewöhnlichen Drucken (Druck von 1 Atmosphäre) eintreten. Die Versuche von AMAGAT bestätigen dies für Kohlensäure und schweflige Säure (pag. 123) bei dem Druck von 1 Atmosphäre; für stärkere Drucke ist die Abnahme der Ausdehnungscoëfficienten der Kohlensäure durch ANDREWS bewiesen (pag. 122).

Aus der obigen Darlegung folgt:

1) Gasthermometer, bei denen die Temperaturmessung durch Druckbestimmungen bei constantem Volumen des Gases ausgeführt wird, geben auch bei Füllung mit verschiedenen Gasen übereinstimmende Resultate, wenn der Anfangsdruck nicht zu hoch gewählt wird. Für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure ist dies durch REGNAULT direkt nachgewiesen. Die Spannungscoëfficienten dieser Gase sind daher, wenn zu hohe Drucke ausgeschlossen werden, von der Temperatur unabhängig. (Vergl. aber weiter unten.)

2) Gasthermometer, bei denen die Temperaturmessung durch Volumbestimmung bei constantem Druck des Gases ausgeführt wird, geben unter sich keine übereinstimmenden Resultate, weil der Ausdehnungscoëfficient von der Temperatur abhängt und zwar für die verschiedenen Gase in verschiedener Weise.

Indessen ist *ad* 1) zu bemerken, dass nach sehr genauen neueren Versuchen von M. P. CHAPPIUS auch die Spannungscoëfficienten verschiedener Gase nicht unabhängig von der Temperatur sind. CHAPPIUS bestimmte die Temperaturen mit einem Wasserstoffthermometer und fand für die Spannungssoëfficienten von Stickstoff und Kohlensäure folgende Werthe (der Anfangsdruck überschritt nicht 1 *m* Quecksilber):

	Mittlerer Spannungscoëfficient.	
	Stickstoff	Kohlensäure
zwischen 0° und + 20°	0·00367641	0·00373275
„ 0° „ + 40°	567	3029
„ 0° „ + 100°	466	2477

Die Zahlen zeigen, dass die Spannungscoëfficienten des Stickstoffs und der Kohlensäure mit wachsender Temperatur abnehmen.

Berechnet man aus den vorstehenden Zahlen die Temperaturangaben des Stickstoff- und des Kohlensäurethermometers, indem man die mittleren Ausdehnungscoëfficienten zwischen 0 und 100° einführt und diese als constant ansieht, so findet man

Temperaturangaben des Thermometers mit		
Wasserstoff	Stickstoff	Kohlensäure
0°	0·000	0·000
20°	20·009	20·043
40°	40·011	40·059
100°	100·000	100·000.

Nach diesen Resultaten ist anzunehmen, dass entgegen den Beobachtungen REGNAULT's die Gasthermometer mit Wasserstoff, Luft und Kohlensäure auch oberhalb 100° kleine Differenzen in den Temperaturangaben zeigen werden Die Untersuchungen hierüber sind noch nicht abgeschlossen.

A. WINKELMANN.

Vergleichung der Flüssigkeitsthermometer mit dem Luftthermometer.

1) Quecksilberthermometer.

Eine Vergleichung des Quecksilberthermometers mit dem Luftthermometer hat gezeigt, dass beide unter gleichen Umständen nicht dieselbe Temperaturangabe machen, sondern dass das Luftthermometer bald höher als das Quecksilberthermometer zeigt, bald niedriger. Ausgenommen sind natürlich die beiden festen Punkte 0° und 100°.

Beim Quecksilberthermometer geschieht die Messung der Temperatur durch die **scheinbare**, nicht durch die absolute Ausdehnung des Quecksilbers. Die

[1]) M. P. CHAPPUIS, Trav. et Mém. du Bureau internat. 6. 1888; Beibl. 13, pag. 70. 1889.

scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers hängt ab von der absoluten Ausdehnung des Quecksilbers und der Ausdehnung des Glases. Daher kommt es, dass verschiedene Quecksilberthermometer nur dann einen übereinstimmenden Gang in ihren Temperaturangaben aufweisen können, wenn sie aus dem gleichen Glase verfertigt sind.

Bei dem Luftthermometer (constantes Volumen) wird die Temperaturmessung aus der Druckänderung der Luft abgeleitet. Da das Gefäss des Thermometers sich mit wachsender Temperatur ausdehnt und auf die hierdurch bedingte Volumvergrösserung der Luft Rücksicht zu nehmen ist, so ist die aus der Drucksteigerung berechnete Temperatur allerdings abhängig von dem Werthe, den man für den Ausdehnungscoëfficienten des Thermometergefässes einführt. In Folge dessen muss dieser Werth genau bestimmt werden. Die Aenderungen dieses Werthes mit der Temperatur haben aber nur einen geringen Einfluss auf das Resultat, weil der Spannungscoëfficient der Luft etwa 150 mal grösser ist als der cubische Ausdehnungscoëfficient des Glases.

Um die Temperaturangaben des Quecksilberthermometers mit dem Gasthermometer vergleichen zu können[1], sei beim Quecksilberthermometer das

Volumen des Gefässes bis zum Theilstrich l_o bei 0° gleich V_o,
" " Quecksilbers bei 0° sei ebenfalls " V_o.

Der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers zwischen o und T_o (gemessen nach dem Gasthermometer) sei

$$Q_T = Q_o + q \cdot T,$$

der mittlere Ausdehnungscoëfficient des Glases zwischen 0° und T sei

$$G_T = G_o + g \cdot T.$$

Wenn das Thermometer seiner ganzen Länge nach in Dampf von 100° gebracht wird, so ist das in das Messrohr oberhalb l_o eintretende Quecksilbervolumen bei 100°.

$$V_o(1 + Q_{100} \cdot 100) - V_o(1 + G_{100} \cdot 100) = V_o(Q_{100} - G_{100})\,100.$$

Dieses Volumen ist gleich dem Volumen des Messrohres zwischen den Theilstrichen l_o und l_{100} bei 100°, wenn das Quecksilber bei 100° bis l_{100} gestiegen ist. Bezeichnet man das Volumen zwischen zwei Theilstrichen des Messrohres bei 0° mit v_o, so hat man deshalb

$$V_o(Q_{100} - G_{100})\,100 = v_o(l_{100} - l_o)(1 + G_{100} \cdot 100).$$

Entsprechend hat man bei der Temperatur T (nach dem Gasthermometer gemessen).

$$V_o(Q_T - G_T)\,T = v_o(l_T - l_o)(1 + G_T \cdot T).$$

Die Messung der Temperatur t des Quecksilberthermometers beruht auf der Proportion

$$t : 100 = (l_T - l_o) : (l_{100} - l_o).$$

Dies liefert

$$t = \left(\frac{l_T - l_o}{l_{100} - l_o}\right) 100 = T \cdot \frac{(Q_T - G_T)(1 + G_{100} \cdot 100)}{(Q_{100} - G_{100})(1 + G_T \cdot T)}.$$

Daher wird

$$T - t = T\left[1 - \frac{[(Q_o - G_o) + (q - g)\,T]\,[1 + 100\,G_o + 100^2 \cdot g]}{[(Q_o - G_o) + (q - g)\,100]\,[1 + T \cdot G_o + T^2 g]}\right].$$

Diese Correction $(T - t)$ ist zu der Ablesung des Quecksilberthermometers behufs Reduction auf das Gasthermometer hinzuzufügen. Man sieht unmittelbar,

[1]) Vergl. wissenschaftl. Abhandlungen der physik.-techn. Reichsanstalt, Bd. 1, 1894, pag. 6. Ferner: THIESEN, Metron. Beiträge 3. 1881.

dass $T - t$ gleich Null wird, sowohl wenn $T = 0$, als auch wenn $T = 100$ gesetzt wird, wie es ja auch sein muss. Für andere Temperaturen hängt die Correctur wesentlich von der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase ab. Würde man die Coëfficienten Q_T und G_T in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur genau kennen, so könnte man nach der letzten Gleichung die Differenz $T - t$ berechnen. Diese genaue Kenntniss ist aber nicht vorhanden und desshalb bleibt nur übrig durch eine experimentelle Vergleichung $(T - t)$ zu ermitteln. Da ferner die verschiedenen Gläser nicht nur verschiedene mittlere Ausdehnungscoëficienten besitzen, sondern auch die Abhängigkeit dieses Coëfficienten von der Temperatur mit dem Glase selbst variirt, so ist eine jede Vergleichung nur für die benutzte Glassorte von Bedeutung. Es möge desshalb genügen, von den älteren Bestimmungen nur wenige Angaben zu machen.

RECKNAGEL[1]) hat eine Vergleichung eines Quecksilberthermometers aus gewöhnlichem Natronglas mit dem JOLLY'schen Luftthermometer unterhalb 100° durchgeführt und folgende Resultate erhalten.

Temperatur des Luftherm. T	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
des Quecksilberthermometers t	0	10·08	20·14	30·18	40·20	50·20	60·18	70·14	80·10	90·05	100
Differenz $T - t$	0	−0·08	−0·14	−0·18	−0·20	−0·20	−0·18	−0·14	−0·11	−0·05	0

REGNAULT[2]) hat Quecksilberthermometer verschiedenen Glases oberhalb 100° mit dem Luftthermometer verglichen. Die chemische Zusammensetzung der Gläser ist aus folgender Zusammenstellung ersichtlich.

Cristal von Choisy-le-Roy	34% Bleioxyd; 54% Kieselsäure; 8% Kali; 2% Natron.
Ordinäres Glas	17% Natron; 70% Kieselsäure; 2% Kali; 9% Kalk.
Grünes Glas	12% Natron; 69% Kieselsäure; 2% Kali; 14% Kalk.
Schwedisches Glas	2% Natron; 71% Kieselsäure; 19% Kali; 10% Kalk.

Vergleichung der Thermometer nach REGNAULT.

Temperatur T des Luftthermometers	Quecksilberthermometer aus Cristal von Choisy-le-Roy	ordin. Glas	grünem Glas	schwedischem Glas
	Differenz $(T - t)$			
100°	0	0	0	0
150	− 0·40	+0·20	−0·30	−0·15
200	− 1·25	+0·30	−0·80	−0·50
250	− 3·00	−0·05	−1·85	−1·44
300	− 5·72	−1·08		
350	−10·50	−4·00		

Wie man aus vorstehender Tabelle sieht, zeigen sämmtliche Quecksilberthermometer höher als das Luftthermometer; nur das Thermometer aus ordinärem Glase zeigt bis 250° niedriger.

In der neueren Zeit sind die Quecksilberthermometer aus Jenenser Normal-

[1]) RECKNAGEL, POGG. Ann. 123, pag. 115. 1864.
[2]) REGNAULT, Mém. de l'Academ. 21, pag. 239. 1847.

glas sehr genau untersucht. Die Resultate[1]) sind in der folgenden Tabe gegeben, T bedeutet, wie auch oben, die Temperatur des Luftthermomet

Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normalglas	Differenz $T-t$	Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normalglas	Differenz $T-t$	Temperatur t d. Quecksilberthermometers aus Jenenser Normal glas	Differenz $T-t$
− 20°	+0·153	100°	0·00	200°	−0·04
− 10	+0·067	110	+0·03	210	−0·11
0	0·000	120	+0·05	220	−0·21
+ 10	−0·049	130	+0·07	230	−0·32
20	−0·083	140	+0·09	240	−0·46
30	−0·103	150	+0·10	250	−0·63
40	−0·110	160	+0·10	260	−0·82
50	−0·107	170	+0·08	270	−1·05
60	−0·096	180	+0·06	280	−1·30
70	−0·078	190	+0·02	290	−1·58
80	−0·054	200	−0·04	300	−1·91
90	−0·028				
100	0·000				

Mittelst dieser Werthe lässt sich daher ein Thermometer aus Jenenser N glas, welches calibrirt und corrigirt ist, auf die Angabe des Luftthermomet rückführen; den beobachteten Werthen t ist $(T-t)$ hinzuzufügen. Zeigt al Quecksilberthermometer z. B. 50°, so ist die Temperatur nach dem thermometer 49·893°. — Das Quecksilberthermometer aus TONNELOT'schem zeigt zwischen 0 und 100° gegenüber dem Stickstoffthermometer nach CH ähnliche Abweichungen.

Temperatur t des Quecksilberthermometers aus TONNELOT'schem Glas	Differenz $T-t$	Temperatur t des Quecksilberthermometers aus TONNELOT'schem Glas	Differenz $T-t$
− 20°	+ 0·159°	40°	− 0·097
− 10°	+ 0·067°	50°	− 0·097
0°	0·000°	60°	− 0·085
+ 10°	− 0·046°	70°	− 0·071
20°	− 0·075°	80°	− 0·052
30°	− 0·091°	90°	− 0·029
		100°	0·000

2) Toluol- und Alkoholthermometer.

Zur Messung tieferer Temperaturen wurden bis vor Kurzem fast schliesslich Alkoholthermometer benutzt. Eine genauere Untersuchung aber, dass diese Thermometer unter sich starke Unterschiede zeigten und der Alkohol als thermometrische Substanz überhaupt wenig geeignet ist[2]). verschiedene Wassergehalt des Alkohols bedingt nämlich beträchtliche U schiede bei verschiedenen Instrumenten; ferner gestattet der Alkohol di stimmung des Fixpunktes bei 100° nicht unmittelbar, da er schon bei

[1]) H. F. WIEBE und A. BÖTTCHER, Zeitschr. für Instrumentenkunde X, pag. 233. Ferner siehe: CHAPPUIS, Traveaux et Mémoires du Bur. intern. Bd. VI, 1888, wo eine suchung von Quecksilberthermometern aus TONNELOT'schem Glase ausführlich behandelt

[2]) Vergl. pag. 39 dieses Bandes.

ren Temperatur siedet; endlich nimmt die Zähigkeit des Alkohols mit ab-
nender Temperatur rasch zu, wodurch die Benetzung der Wände bei ver-
edenen Temperaturen sich bedeutend ändert. — Dagegen hat sich das bei ' siedende Toluol als sehr zweckmässig erwiesen. Verschiedene Toluol-
mometer, die in gleicher Weise construirt waren, stimmten bis — 70° nach Untersuchungen von P. CHAPPUIS[1]) bis auf einige Hundertstel Grad überein.
genüber dem Wasserstoffthermometer zeigten sie aber starke Unterschiede, dass bei — 70° das Toluolthermometer um mehr als 13° zu hoch zeigt.

Die folgende Tabelle giebt nach den Beobachtungen von CHAPPUIS eine gleichung des Wasserstoffthermometers mit dem Toluol- und Alkohol-
mometer

Temperatur T des Wasserstoffthermometers	Temperatur t des Thermometers mit		
	Toluol	Alkohol rectificirt	Alkohol a. d. Handel
0°	0°	0°	0°
— 10°	— 8·54°	— 9·31°	— 9·44°
— 20°	— 16·90°	— 18·45°	— 18·71°
— 30°	— 25·10°	— 27·44°	— 27·84°
— 40°	— 33·15°	— 36·30°	— 36·84°
— 50°	— 41·08°	— 45·05°	— 45·74°
— 60°	— 48·90°	— 53·71°	— 54·55°
— 70°	— 56·63°	— 62·31°	— 63·31°

Die Temperatur t des Toluolthermometers lässt sich durch die empirische rmel

$$t = 0{\cdot}863109\, T + 9{\cdot}704929 \times 10^{-4}\, T^2 + 2{\cdot}819 24 \times 10^{-6}\, T^3$$

rechnen, wenn T die Temperatur des Wasserstoffthermometers angiebt; die rmel gilt bis — 70°.

A. WINKELMANN.

Wärmestrahlung.

a) Nachweis der Wärmestrahlung. — Messinstrumente.

I. Allgemeines.

Ein warmer Körper, der sich in einer kälteren Umgebung befindet, wird ahrungsgemäss allmählich immer kälter, auch wenn er nicht durch Leitung ärme abgiebt. Diese Abkühlung findet statt durch Wärmestrahlung. Durch e Wärmestrahlung, die von dem warmen Körper ausgeht, werden gewisse bsorbirende) Körper erwärmt, während wieder andere (diathermane) Körper die rahlung durch sich hindurchlassen. Der Unterschied zwischen der Wärme-
gabe durch Leitung und durch Strahlung besteht darin, dass erstere langsam n Schicht zu Schicht der Körper geschieht und dass bei ihr keine folgende hicht erwärmt werden kann, ohne dass die vorhergehende erwärmt ist, während i der Wärmestrahlung die durchlassenden Schichten gar nicht erwärmt werden,

---

[1]) P. CHAPPUIS, Arch. des sc. phys. et nat. (3) 28, pag. 293. 1892. — Beibl. 17, g. 538. 1893.

sondern nur die absorbirenden. Daher geschieht auch die Wärmeabgabe durch Strahlung bei gleicher Entfernung der emittirenden und absorbirenden Körper rascher als durch Leitung, ja sogar fast momentan. Am deutlichsten geht dieser Unterschied bervor aus einem Versuch von PREVOST[1]). Dieser brachte an dem Rohr eines Springbrunnen zwei $2\frac{1}{2}$ *mm* weite Oeffnungen an, so dass er zwei Wasserstrahlen von dieser Dicke erhielt. Wenn vor den einen eine Kerze, hinter den anderen ein Luftthermometer gestellt wurde, so wurde letzterer momentan beeinflusst. Es ergiebt sich daraus, dass die Wärmestrahlung nicht durch die körperlichen Moleküle vermittelt wird, sondern durch den Aether, dass sie also ein Vorgang derselben Art ist, wie die Lichtstrahlung. Es sind die Lichtstrahlen zugleich Wärmestrahlen und man bezeichnet nur speciell als Wärmestrahlen diejenigen, welche grössere Wellenlänge haben als die sichtbaren Lichtstrahlen.

Zur Erkennung und Messung der Wärmestrahlen muss man, da diese unsere Sinne nicht direkt afficiren (nur, wenn sie sehr intensiv sind, beeinflussen sie unser Wärmegefühl), besonders empfindliche Apparate anwenden. Diese beruhen darauf, dass sie die Wärmestrahlen absorbiren, dadurch erwärmt werden und durch diese Erwärmung gewisse Veränderungen erleiden, welche nun sichtbar und messbar sind.

Das zunächst angewendete Mittel ist das Thermometer, welches jedoch in der Form des gewöhnlichen Quecksilber- oder Luftthermometers nur für starke Strahlungen angewendet werden kann, während es für sehr schwache Strahlungen, die die Substanz des Thermometers nur um Hundertstel oder Tausendstel eines Grades oder noch weniger erwärmen, zu unempfindlich ist.

Empfindlicher ist schon das Differentialluftthermometer, welches aus zwei mit Luft von gleichem Drucke gefüllten Kugeln besteht, die durch ein *U*-förmiges Rohr mit einander verbunden sind, welches einen Tropfen Schwefelsäure in einem horizontalen Theil enthält. Wird die eine Kugel der Wärmetrahlung augesetzt, so dehnt sich die Luft in ihr durch Erwärmung aus und treibt den Schwefelsäurefaden vor sich her.

Das zweite Mittel zur Untersuchung der Wärmestrahlung geben die Thermoelemente. In Verbindung mit einem sehr empfindlichen Galvanometer gestatten sie ausserordentlich geringe Erwärmungen zu erkennen und zu messen. Bis zum Anfang der achtziger Jahre wurden die Wärmestrahlungsuntersuchungen durchweg mit der Thermosäule angestellt. Man hat bei ihnen auch den Vortheil gegenüber dem Luftthermometer, dass man je nach Bedarf entweder ausgedehnte (Flächen-) Thermosäulen oder schmale, lineare Elemente benutzen kann. Letztere eignen sich insbesondere zur Untersuchung der Wärmewirkung n den Spectren. Je empfindlicher das Galvanometer ist, das mit dem Thermalelement verbunden ist, um so empfindlicher wird die Messung nach dieser Methode. Zu den Versuchen über Wärmestrahlung hat zuerst MELLONI[2]) eine bequeme Anordnung verwandt, indem er alle nothwendigen Apparate auf einer Bank vereinigte, wie es z. B. Fig. 520 zeigt. Auf derselben sieht man zunächst eine Lampe als Wärmequelle, dann einen zurückschlagbaren doppelwandigen Metallschirm, dann ein Tischchen, auf welches durchstrahlbare oder absorbirende Substanzen, Prismen, Gitter etc. gestellt werden können, darauf einen Schirm mit einem Loch, der durch eine drehbare Scheibe mit Löchern verschiedener Grösse verschiedene Diaphragmen ergiebt, endlich die Thermosäule mit dem

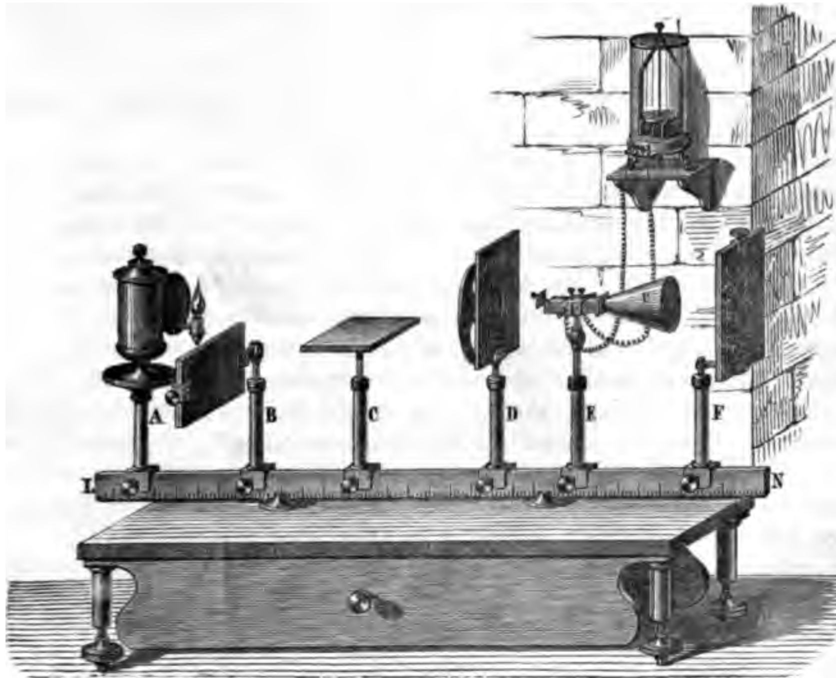
---

[1]) PREVOST, Journal de phys. par De la Mettrie, 1711.

[2]) MELLONI, POGG. Ann. 35, 1835.

Galvanoskop und zuletzt noch einen Schirm. In derselben Weise können noch mehrere Apparate auf einer derartigen Bank angebracht werden[1]).

Die Thermosäule ist jetzt für Messungen der Wärmestrahlung fast vollständig verdrängt von dem Bolometer, welches wesentlich grössere Empfindlichkeit und bequemere Anwendbarkeit besitzt. Das Bolometer beruht darauf, dass die Wärmestrahlen auf einen dünnen Draht fallen, diesen erwärmen und dadurch seinen elektrischen Widerstand ändern. Da man elektrische Widerstände und



(Ph. 520)

deren Aenderungen sehr genau messen kann, so hat man dadurch ein Mittel, die kleinsten durch Wärmestrahlung hervorgebrachten Temperaturänderungen zu messen. Diese Methode wurde zuerst vorgeschlagen von SVANBERG[2]), dessen Priorität von BAUR[3]) hervorgehoben wurde. Sie kam jedoch in allgemeine Anwendung erst durch die Arbeiten von LANGLEY. Nach fast ein Jahr dauernden Vorversuchen richtete LANGLEY[4]) das Bolometer als Messinstrument in folgende Weise ein.

Durch zwei dünne Bleche aus Stahl, Platin oder Palladium wurden zwei gleiche Ströme geschickt, die durch die beiden Spulen eines Differentialgalvanometers gehen. Wird das eine Blech durch Strahlung erwärmt, so ändert sich sein Widerstand und man misst diesen durch den Ausschlag des Galvanometers. Die Empfindlichkeit des Instrumentes sollte hierbei schon bis auf $\frac{1}{50000}$ ° F. gehen. SVANBERG hatte bereits vorgeschlagen, die Bolometerdrähte in einen Zweig einer WHEATSTONE'schen Brücke einzuschalten. Dies that dann

---

1) Ueber eine vortheilhafte Anordnung der Thermosäule für Strahlungsversuche s. HUTCHINS, Sill. Journ. 34, pag. 466. 1887.

2) SVANBERG, POGG. Ann. 84, pag. 411. 1857.

3) BAUR, POGG. Ann. 19, pag. 13. 1883.

4) LANGLEY, Proc. Am. Acad. of arts and. Sc. 16. 1881, Beibl. 5, pag. 191.

zunächst BAUR[1]) wieder. Sein Apparat war schon bedeutend empfindlicher als die Thermosäule. Mit 1 Daniell erhielt er einen Ausschlag von 400 *sc*, wenn er dem Bolometerblättchen (dessen Widerstand etwa 3,5 Ohm war) die berusste Seite eines auf 100° erwärmten LESLIE'schen Würfels im Abstand von 1 *m* gegenüberstellte. Eine ähnliche Anordnung benutzte SCHNEEBELI[2]), der als Bolometerwiderstand ein Gitter aus dünnem Stanniol anwandte, welches mit Platinchlorid geschwärzt war, wie es BAUR zuerst angegeben hatte Aehnlich ist auch die erste Anordnung des Bolometers von ANGSTRÖM[3]). Für elektrische Messungen wurde das Bolometer passend eingerichtet von PAALZOW und RUBENS[4]).

Eine ausführliche theoretische und experimentelle Untersuchung des Bolometers ist von LUMMER und KURLBAUM[5]) geliefert worden.

Die Empfindlichkeit einer bolometrischen Messvorrichtung, die man übrigens stets sofort experimentell bestimmen kann[6]), ist durch das eigentliche Bolometer und durch das benutzte Galvanometer bedingt. Für das Galvanometer nehmen die Verfasser an, es sei astatisch, habe 4 Rollen hintereinandergeschaltet von 1 Ohm Widerstand; das Magnetsystem sei astasirt bis zur Schwingungsdauer von 10″. Durch die Rollen fliesse ein Strom von 10^{-6} Ampère. Der Abstand von Spiegel und Scala sei 1 *m*. Dann soll unter normaler Empfindlichkeit die Anzahl Scalentheile verstanden werden, welche bei Stromschluss oder Oeffnung hervorgerufen werden. Die Empfindlichkeit ist dabei proportional der Wurzel aus dem Widerstand der Galvanometerrollen.

Ist J der von der Batterie kommende Hauptstrom bei der WHEATSTONE'schen Brücke, α eine kleine procentische Widerstandsänderung in einem Zweige, so ist der Strom im Galvanometer (in der Brücke)

$$i = \frac{J\alpha}{8} .$$

Der Ausschlag $\mathfrak{A}$ des Galvanometers ist

$$\mathfrak{A} = i\mathfrak{E}\sqrt{W},$$

wo $\mathfrak{E}$ die normale Empfindlichkeit, W der Widerstand des Galvanometers ist. Ist nun die Widerstandsänderung α hervorgebracht durch Bestrahlung eines Bolometerwiderstands, so ist

$$\alpha = \varepsilon t a,$$

wo ε der Temperaturcoëfficient des Metalls, t die durch Strahlung hervorgerufene Temperaturdifferenz, a der bestrahlte Theil des Zweigwiderstands ist.

Nun ist

$$t = \frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(\mathfrak{W})},$$

wo $f_1 f_2 f_3 f_4$ Functionen sind, welche mit ihren Argumenten wachsen und worin bedeuten

A das Absorptionsvermögen der bestrahlten Oberfläche,
E das Emissionsvermögen der gesammten Oberfläche,
F die Oberfläche des Bolometers,
$\mathfrak{W}$ die Wärmecapacität desselben.

---

1) BAUR, l. c.
2) SCHNEEBELI, WIED. Ann. 22, pag. 430. 1884.
3) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 26, pag. 256. 1885.
4) PAALZOW und RUBENS, WIED. Ann. 37, pag. 529. 1889.
5) LUMMER und KURLBAUM, WIED. Ann. 46, pag. 204. 1892.
6) ANGSTRÖM Ofverrigt. Kon. Vetensk. Akad. 1888, pag. 379, No. 6.

Es ergiebt sich so

$$\mathfrak{A} = \frac{1}{8} J \varepsilon a \mathfrak{S} \sqrt{W} \frac{f_1(A) f_3(F)}{f_2(E) f_4(\mathfrak{W})}.$$

und man findet als Bedingungen für ein empfindliches Bolometer folgende:

Es werde möglichst gross

1) Der Hauptstrom J,
2) Der Temperaturcoëfficient ε,
3) Der bestrahlte Theil a des Bolometerzweigs,
4) Der Widerstand W des Bolometers,
5) Der Absorptionscoëfficent A der bestrahlten Fläche,
6) Die bestrahlte Oberfläche F,

Es werde möglichst klein

7) Das Emissionsvermögen E der Gesammtoberfläche,
8) Die Wärmecapacität $\mathfrak{W} = V s_g s_w$, also
   a) Das Volumen V des Bolometers,
   b) Das specifische Gewicht s_g,
   c) Die specifische Wärme s_w.

Wenn das Metall des Bolometers vorgeschrieben ist, so ist statt 8 zu setzen:

8) Die Dicke des Metalls werde möglichst klein.

Beim praktischen Arbeiten mit dem Bolometer zeigt sich, dass die Nadel des Galvanometers gewöhnlich in fortdauender Wanderung begriffen ist. Dies beruht darauf, dass die Temperaturerhöhungen der verschiedenen Zweige der WHEATSTONE-schen Brücke verschieden sind. Es ergiebt sich also als Bedingung

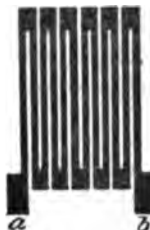
9) Die verschiedenen Zweige der Brücke müssen in Bezug auf die Widerstände in jeder Beziehung gleich gemacht werden.

Die unregelmässigen Schwankungen der Galvanometernadel entstehen durch die unregelmässigen Luftströmungen. Um dies möglichst klein zu machen, ergeben sich die weiteren Bedingungen:

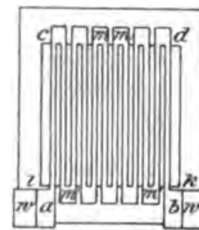
10) Die Luftströmungen um das Bolometer müssen einen regelmässigen Verlauf nehmen.
11) Das Bolometer bestehe aus vielen langen und schmalen Streifen.

Diese 11 Bedingungen[1]) lassen sich nicht nach den früheren Herstellungsmethoden der Bolometer erfüllen, indem man etwa Drähte nimmt oder sie zu dünnen Blechen aushämmert. Wohl aber werden diese Bedingungen durch folgende Herstellungsweise eines Flächenbolometers von LUMMER und KURLBAUM erfüllt. Ein Platinblech wird mit einem etwa zehn Mal so dicken Silberblech zusammengeschweisst und ausgewalzt. Die Dicke der Platinschicht lässt sich dabei aus den Flächendimensionen stets berechnen. Die Verfasser begnügten sich mit einer Dicke der Platinschicht von 1 μ (= 0·001 *mm*), doch können noch wesentlich dünnere Bleche, bis zu 0·3 μ Dicke hergestellt werden.

Aus einem solchen Platinsilberblech werden dann mit der Theilmaschine 12 parallele Streifen herausgeschnitten, wie Fig. 521 zeigt, welche 32 *mm* lang, 1 *mm* breit sind und einen Abstand von 1·5 *mm* haben. Dieses Blech wird dann, wie Fig. 522 zeigt, auf einen Schieferrahmen $c\,d\,k\,i$



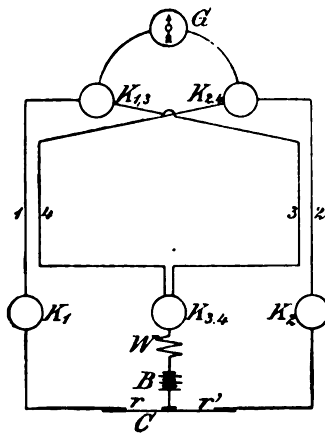
(Ph. 521.)



(Ph. 522.)

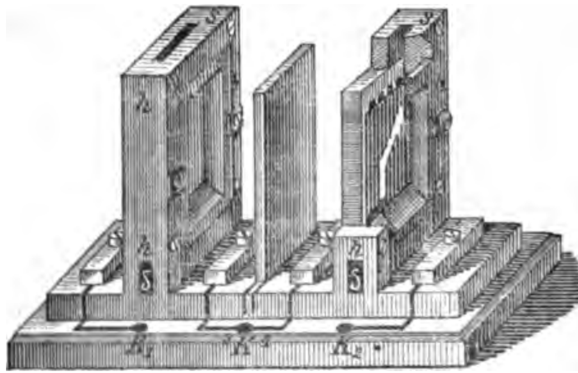
[1]) s. a. RAID, Sill. Journ. (3) 35, pag. 160. 1888.

aufgeklebt und die Enden *a* und *b* an Kupferstreifen *ww* für die Stromleitung angelöthet. Dann erst wird durch Salpetersäure das Silber abgeäzt. Das so hergestellte Bolometer wird kalt berusst (Näheres darüber in der Originalabhandlung), wodurch erreicht wird, dass sich sein Widerstand nicht mehr wesentlich ändert. Aus einer Anzahl so hergestellter Bolometer werden 4 herausgesucht, deren Widerstand möglichst gleich (60 Ohm) ist. Diese werden nach Fig. 523 zur WHEATSTONE-schen Brücke angeordnet. Von der Batterie *B* geht der Strom zu einem Widerstand *W*, dannzu der Kupferplatte K_{34} durchläuft dann die beiden Bolometer 3 und 4 nach K_{13} und K_{24}, von denen aus das Galvanometer *G* abgezweigt wird. Von diesen Punkten geht der Strom durch die Bolometer 1 und 2 nach K_1 und K_2. Zwischen K_1 und K_2 ist ein Rheochord *rr'* zur vollständigen Abgleichung der Brücke eingeschaltet. Vom Quecksilbercontakt *C* des Rheochords geht der Strom zur Batterie *B* zurück. Das fertige Bolometer zeigt Fig. 524. Je zwei solche Schieferrahmen sind in einem Hartgummistativ *h* und *h'* befestigt, sodass die Streifen des einen vor den Zwischenräumen des anderen sich befinden. Zwischen den Stativen befindet sich eine geschwärzte Metallplatte *g*.



(Ph. 523).

Der Strom darf bei diesem Bolometer 0·04 Ampère in jedem Zweig erreichen. Die Trägheit des Bolometers ist so gering, dass jede durch Strahlung hervorgebrachte Widerstandsänderung in 4 Secunden bedingte ist. Eine kleine Glühlampe von 3 Kerzen Stärke, welche im Abstand von 1 *m* vor zwei Zweigen des Bolometers stand, gab im Mittel einen Ausschlag von 414·8 *sec* mit den grössten Abweichungen von ± 0·3 *sec*. Dieser Ausschlag entspricht einer Temperaturerhöhung eines Bolometerzweigs von 0·15° C. Ein Hefnerlicht bringt in demselben Abstand eine Temperaturerhöhung von 0·038° hervor.


(Ph. 524).

Für das Linearbolometer rühren Constructionen und Untersuchungen her von LANGLEY[1]), ANGSTRÖM[2]), RUBENS[3]), W. H. JULIUS[4]), R. v. HELMHOLTZ[5]) PASCHEN[6]).

1) LANGLEY, Beibl. 5. pag. 191. 1881.

2) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 36. pag. 719. 1889.

3) RUBENS, WIED. Ann. 37. pag. 240. 1889.

4) W. H. JULIUS, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrennender Gase, Berlin, L. SIMION 1890

5) R. v. HELMHOLTZ, Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, C. SIMION 1890. Verh. der physik. Ges., Berlin 7. pag. 71—73. 1889.

6) PASCHEN, WIED. Ann. 48. pag. 272. 1893.

R. v. HELMHOLTZ findet, dass es für ein Linearbolometer von Wichtigkeit ist, 1) den Widerstand der 4 gleichen Brückenzweige möglichst gross zu wählen, selbst bei beliebigem Galvanometerwiderstand.

2) Diesen Widerständen die Form von geschwärzten Streifen zu geben.

3) Den Bolometerstreifen möglichst der ganzen Länge nach bestrahlen zu lassen[1]).

Zur Bestimmung der absoluten Grösse der Strahlung hat ANGSTRÖM[2]) die Bolometermethode in der Weise angewendet, dass er zwei gleiche geschwärzte Metallstreifen anwendet, von denen der eine durch Bestrahlung, der andere durch einen Strom von messbarer Stärke um gleich viel, wie der erste erwärmt wird, so dass, wenn vorher elektrisches Gleichgewicht vorhanden war, es nach der Bestrahlung wieder hergestellt wird. Die Gleichheit der Temperatur wird von ANGSTRÖM durch ein Thermoelement constatirt. KURLBAUM[3]) hat dieselbe Methode schon vorher in anderer Form angewendet, nachdem R. v. HEMHOLTZ[4]) auf verschiedenfache, aber schwierige Weise eine solche Bestimmung erstrebt hatte.

Ein anderes Instrument zur Untersuchung der Wärmestrahlung wurde von BOYS[5]) unter dem Namen Radiomikrometer vorgeschlagen. Ein geschlossenes Thermoelement, möglichst leicht, wird in ein kräftiges Magnetfeld durch unifilare oder bifilare Aufhängung gebracht. Wird die eine Löthstelle durch Strahlung erwärmt, so bewirkt der entstehende Thermostrom eine Ablenkung des ganzen Systems, die durch Spiegel und Scala gemessen wird. Mit diesem Instrument hat BOYS Messungen der Mondstrahlung vorgenommen[6]).

Ein Mikroradiometer hat H. F. WEBER[7]) vorgeschlagen. In einem Rohr befindet sich in der Mitte Quecksilber, an den Enden eine Lösung von Zinkvitriol, dahinter abgeschlossene Luft. Wird diese erwärmt, so wird die Zinkvitriollösung in die Capillare getrieben. Dadurch wird der elektrische Widerstand dieses Systems, das einen Zweig eine WHEATSTONE'schen Brücke bildet, stark erhöht und diese Widerstandsvermehrung ist *caet. paribus* ein Maass für die zugeführte oder zugestrahlte Wärme.

b) Identität von Licht- und Wärmestrahlen.

Da die Wärmestrahlen sich nicht durch Vermittelung der ponderabeln Körper fortpflanzen, und da die Geschwindigkeit, mit der die Wärmestrahlung vor sich geht, eine für die gewöhnlichen Hilfsmittel unmessbar grosse ist, so wurde schon sehr bald, nachdem das Studium der Wärmestrahlung begonnen wurde, die Ansicht aufgestellt, dass die Wärmestrahlung ebenso durch den Lichtäther vermittelt werde, wie die Lichtstrahlung, eine Ansicht, die zwar zuerst vielfach bestritten wurde, aber schliesslich siegreich blieb[8]). Die Beweise dafür sind im Wesentlichen folgende.

---

1) Allgemeines über Messungen mit dem Bolometer siehe CROVA, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 137. 1892.

2) ANGSTRÖM, N. Arch. Soc. Ups. 1893. pag. 1.

3) KURLBAUM, Zeitschr. für Instr. 1893, pag. 120; WIED. Ann. 51, pag. 591. 1894.

4) R. v. HELMHOLTZ, l. c.

5) BOYS, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 189. 1887; Phil. Trans. 180, pag. 159—186. 1889; s. PASCHEN, WIED. Ann. 48, pag. 275. 1893.

6) BOYS, Proc. Roy. Soc. 47, pag. 480. 1890.

7) H. F. WEBER, Arch. de Genève 18, pag. 347. 1887.

8) S. die ausführlichen Berichte über diese Frage in B. POWELL, Reports on the present state of our knowledge of radiant heat. Annual report of the board of the regents of Smithsonian Institut for the year 1859. Washington 1860.

1) Die Wärmestrahlen breiten sich von der Wärmequelle **geradlinig** aus. Daher sind die Intensitäten derselben in verschiedenen Abständen von der Wärmequelle den Quadraten dieser Abstände umgekehrt proportional. Dies wurde direkt zunächst von LAMBERT[1]), dann von MELLONI[2]) bewiesen, von letzterem, indem er die Wärmestrahlung einer glühenden Spirale durch eine Thermosäule maass, die in den Abständen $d = 100$, 70, 60 von der Spirale stand. Die zugehörigen Ablenkungen der Galvanometernadel (bereits reducirt) waren $J = 10 \cdot 34$; $21 \cdot 10$; $28 \cdot 70$, woraus folgt, dass Jd^2 constant ist, nämlich in den drei Versuchen 10340·0; 10339·0; 10342·8.

2) Die Wärmestrahlung folgt bei festen, strahlenden Körpern dem LAMBERT-schen Cosinusgesetz wie die Lichtstrahlung[3]).

3) Die einzelnen Farben im Spectrum haben ausser ihrer Lichtwirkung auch eine erwärmende Wirkung auf die Thermosäule oder das Bolometer und zwar in verschiedenen Parthieen des Spectrums verschiedene. S. weiter unten »Wärmespectrum«.

4) Die Wärmestrahlen folgen denselben Gesetzen der Reflexion und Brechung wie die Lichtstrahlen. S. weiter unten »Reflexion« und »Brechung«.

5) Die Wärmestrahlen folgen denselben Gesetzen der Interferenz und Beugung wie die Lichtstrahlen. S. weiter unten »Interferenz«. Diese Versuche sind ebenso entscheidend für die Wellennatur der Wärmestrahlen, wie sie es für die Wellennatur der Lichtstrahlen sind.

6) Die Wärmestrahlen werden in ähnlicher Weise von den Körpern theils absorbirt, theils durchgelassen wie die Lichtstrahlen. S. weiter unten »Diathermansie«.

7) Die Wärmestrahlen zeigen ebenso Dispersion wie die Lichtstrahlen. S. weiter unten »Brechung«.

8) Die Wärmestrahlen lassen sich auf dieselbe Weise polarisiren wie die Lichtstrahlen. S. weiter unten »Polarisation«. Dies ist der Beweis, dass die Wärmestrahlen ebenso transversale Wellenbewegungen sind, wie die Lichtstrahlen.

9) Die Wärmestrahlen zeigen in geeigneten Körpern ebenso die Drehung der Polarisationsebene wie die Lichtstrahlen, sie zeigen auch die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene. S. weiter unten »Drehung der Polarisationsebene«.

Die Literatur über den Streit, ob Wärmestrahlen und Lichtstrahlen identisch sind, hat jetzt nur noch historischen Werth. Die haupsächlichsten Arbeiten darüber sind folgende:

1) MELLONI, Compt. rend. 22, pag. 641. 1846.
2) TREVELYAN, Mech. mag. 54, pag. 208. 1851.
3) B. POWELL, Phil. mag. (4) 3, pag. 535. 1852.
4) ANGSTRÖM, POGG. Ann. 88, pag. 165. 1853.
5) B. POWELL, Report of British Association 1832. 1840. 1854.
6) ERMERIUS, Versl. d. Kon. Ac. 10, pag. 81. 1857.
7) BAUDRIMONT, Mondes 8, pag. 526, 740. 1865.

Einige Bemerkungen von Lord RAYLEIGH über diese Frage finden sich in Phil. mag. (5) 27, pag. 265. 1889.

II. Regelmässige und diffuse Reflexion von Wärmestrahlen.

a) Allgemeines.

Dass die Wärmestrahlen von spiegelnden Flächen reflektirt werden und zwar unter demselben Winkel, mit dem sie auf die spiegelnde Fläche auffallen,

---

1) LAMBERT, Pyrometrie.
2) MELLONI, POGG. Ann. 39. 1836.
3) MELLONI, POGG. Ann. 65. 1845.

ist am einfachsten von MELLONI gezeigt worden, indem er auf seiner optischen Bank einen Glasspiegel schief unter 45° gegen die auffallenden Strahlen anbrachte und senkrecht zur optischen Bank auf eine Schiene die Thermosäule aufstellte. Sie zeigte dann die durch die reflektirten Strahlen entstandene Erwärmung. Dasselbe kann man bei anderer Stellung des Spiegels und der Thermosäule erreichen und so das Reflexionsgesetz durch Versuche beweisen.

Eine Folge aus dem Reflexionsgesetz ist die Wirkung von Hohlspiegeln. Nach dem Vorgang von MARIOTTE[1]) und SCHEELE[2]) sind diese Versuche insbesondere von TYNDALL[3]) in eleganter Weise ausgeführt worden. Er brachte vor einen Hohlspiegel aus versilbertem Kupfer eine erhitzte Kupferkugel und stellte in den Weg der Wärmestrahlen eine Thermosäule. Dieselbe gab erhebliche Ausschläge selbst in grosser Entfernung von der Kupferkugel, bei der sie ohne den Hohlcylinder keine Wirkung mehr gezeigt hätte. Ferner brachte er ein Paar conjugirte Hohlspiegel so an, dass der eine an der Decke des Beobachtungsraumes hängt, der andere auf dem Experimentirtisch liegt. Wird in den Brennpunkt des oberen eine Flasche mit heissem Wasser gestellt, so giebt die Thermosäule, die in dem Brennpunkt des unteren Spiegels sich befindet, einen Ausschlag nach der einen Seite. Wird in den Brennpunkt des oberen Spiegels ein Gefäss mit Kältemischung gestellt, so giebt die Thermosäule unten einen Ausschlag nach der anderen Seite. Diese Erscheinungen lassen sich noch vielfach variiren.

Wie in der Optik muss man bei der Reflexion der Wärmestrahlen die Körper je nach ihrem Verhalten bei der Reflexion in Klassen eintheilen:

Thermisch spiegelnd sind diejenigen Körper, welche alle auf sie fallenden Wärmestrahlen regelmässig reflektiren.

Thermisch schwarz ist ein Körper, welcher alle auf ihn fallenden Wärmestrahlen absorbirt, sie weder regelmässig noch diffus reflektirt.

Thermisch weiss ist ein Körper, der alle auf ihn fallenden Wärmestrahlen diffus reflektirt.

Thermisch farbig ist ein (undurchsichtiger) Körper, der einen Theil der auf ihn fallenden Wärmestrahlen diffus reflektirt, während er die anderen Strahlen absorbirt und zwar ist seine thermische Farbe die Farbe der diffus reflektirten Wärmestrahlen.

b) Diffuse Reflexion.

Die Untersuchung nichtmetallischer reflektirender Flächen auf ihre thermische Farbe wurde schon von MELLONI[4]) begonnen, dann namentlich von KNOBLAUCH[5]) ausführlich fortgeführt. Seine Methode bestand darin, dass er die von verschiedenen Körpern diffus reflektirten Wärmestrahlen dadurch prüfte, dass er sie durch diathermane Körper hindurchgehen liess und mittelst der Thermosäule untersuchte, wie die Verhältnisse der durchgehenden Strahlen vor und nach der Reflexion sich verhielten. Als diathermane Körper benutzte er 1) dunkelrothes Glas, 2) hellrothes Glas, 3) gelbes Glas, 4) blaues Glas, 5) grünes Glas, 6) farbloses Glas, 7) Alaun, 8) Steinsalz, 9) Kalkspath, 10) Gyps.

Bezeichnet man die auf die Vorderfläche der diathermanen Platte fallenden Wärmemengen jedes Mal mit 100, so ergaben sich nach dem Durchgang durch

[1]) MARIOTTE, DOVE, Rep. IV.
[2]) SCHEELE, DOVE, Rep. IV.
[3]) TYNDALL, Wärme, 4. Aufl., pag. 348 ff.
[4]) MELLONI, Ann. chim. phys. (2) 75, 1840.
[5]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 65, pag. 581. 1845; 71, pag. 1. 1847; 109, pag. 595. 1868.

die Platte folgende Werthe, die also direkt einen Einblick in die diffus reflektirten, resp. auswählend absorbirten Wärmemengen gestatten:

Von 100 auffallenden Strahlen gingen durch die einzelnen diathermanen Körper hindurch folgende Beträge, wenn die auffallenden Strahlen waren

Diathermane Körper	a) unreflectirt	b) reflectirt von Platin	Gyps	Carmin	Kupferoxyd	rothem Taft	weissem Sammt	schwarzem Papier	weisser Wolle	Holz	grünem Wachstuch
Dunkelrothes Glas .	38	36	48	56	48	53	48	36	48	46	44
Hellrothes Glas . .	50	48	64	74	64	71	64	48	64	61	58
Gelbes Glas . . .	49	48	62	76	62	62	62	48	62	62	55
Blaues Glas . . .	28	31	39	45	39	39	39	24	39	39	34
Grünes Glas . . .	11	12	20	14	14	14	20	12	20	20	20
Farbloses Glas . .	62	61	89	89	72	83	89	61	83	83	72
Alaun	54	51	69	69	51	69	69	48	69	63	57
Steinsalz	62	65	85	90	81	85	85	65	85	85	75
Kalkspath . . .	62	60	89	89	74	89	89	60	89	89	74
Gyps	62	59	86	82	63	82	86	55	86	82	63

Eine direkte Untersuchung der Farbe der reflektirten Wärmestrahlen führte dann MAGNUS[1]) aus, indem er als Wärmequelle Substanzen benutzte, die nur einige wenige Wärmewellen aussenden und indem er deren Reflexion von verschiedenen Körpern untersuchte.

Zunächst wendete er beliebige Wärmequellen an, die eine ganze Menge von Strahlen ergaben und zeigte, dass wenn diese Strahlen unter 45° auf die reflektirenden Flächen auffielen, von ihnen reflektirt wurde bei

Silber	zwischen	83	und	90%
Glas	„	6	„	14%
Steinsalz	„	5	„	12%
Flussspath	„	6	„	10%

Als er jedoch als Wärmequelle Steinsalz nahm, welches auf 150° erhitzt war, so reflektirte der Flussspath von dieser Wärme

28—30%,

während Silber, Glas, Steinsalz davon nicht mehr als von den anderen Wärmestrahlen reflektirten.

Die diffuse Reflexion von matten, nicht metallischen Oberflächen wurde zunächst von MELLONI[2]), dann von DESAINS[3]), von PROVOSTAYE und DESAINS[4]) untersucht, insbesondere um die Frage zu entscheiden, wie sich die Intensität der diffus reflektirten Strahlen mit dem Winkel ändert, den die Richtung des reflektirten Strahles mit der der auffallenden Strahlen bildet. Obwohl PROVOSTAYE und DESAINS darüber einige allgemeine Sätze abgeleitet zu haben glaubten, war die Frage doch nicht erledigt und insbesondere deswegen nicht, weil die diffuse Reflexion doch jedenfalls von der Art der reflektirenden Oberfläche wesentlich abhängt. Die Untersuchung dieser Erscheinungen wurde erst zu einem Abschluss

---

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 138, pag. 174. 1869.

[2]) MELLONI, POGG. Ann. 52. 1841.

[3]) DESAINS, POGG. Ann. 74, pag. 147. 1848.

[4]) PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phy. (3) 34, pag. 192. 1852.

gebracht durch eine Arbeit von K. ANGSTRÖM[1]), welcher statt der von den früheren Beobachtern benutzten Thermosäule das weit empfindlichere Bolometer anwendete. Die matten Oberflächen wurden dadurch erzeugt, dass man schwarzes Papier mit verschiedenen Körpern bedeckte. Um die Art der Beobachtung zu zeigen, seien die Resultate mit Magnesiumoxyd angeführt. Es bedeutet darin

i den Einfallswinkel der Strahlen,

w den Winkel zwischen der Flächennormale und dem beobachteten, diffus reflektirten Strahl (Emanationswinkel),

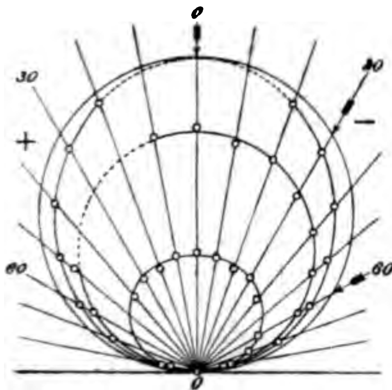
S_{iw} die bei bestimmten i und w beobachtete Intensität.

Die diffus reflektirten Strahlen wurden beobachtet 1) in der Einfallsebene, 2) in der senkrecht dazu stehenden Ebene (2. Hauptebene genannt).

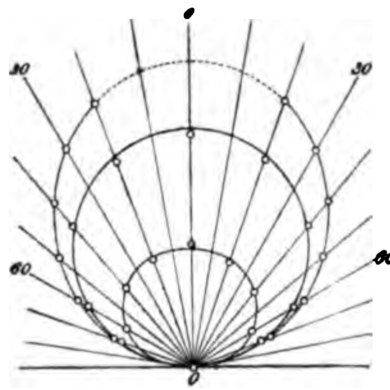
Magnesiumoxyd.

	Einfallswinkel i	Emanationswinkel $w =$ 0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Einfallsebene	0°	—	—	49·0	43·8	37·4	29·8	23·1	14·5	7·0
	30°	42·3	40·4	38·8	34·5	31·5	27·5	20·3	14·7	6·8
	60°	20·0	19·5	18·2	17·9	16·0	—	13·8	10·6	5·8
	ω°	—	48·1	43·0	34·0	26·7	19·5	13·6	10·2	19·6
2) Hauptebene	30°	40·7	—	38·0	—	32·0	—	21·3	13·3	
	60°	21·0	—	19·0	—	17·5	—	12·8	—	

Aus diesen Beobachtungen hat der Verfasser Diffusionscurven construirt, indem er die entsprechenden Intensitäten S_{iw} in der Richtung des diffus reflek-



(Ph. 525.)



(Ph. 526.)

tirten Strahles von einem Punkte aus auftrug und dies für die verschiedenen Einfallswinkel that. Fig. 525 giebt diese Figur für Magnesiumoxyd in der Einfallsebene, Fig. 526 für die 2. Hauptebene. Die 3 Curven in jeder Figur beziehen sich auf die Einfallswinkel 0°, 30°, 60°. Die Curven sind Ellipsen und man kann aus der Beobachtung das Axenverhältniss μ dieser Ellipsen entnehmen. Es ergab sich

	μ für $i = 0°$	$i = 30°$	$i = 60°$
Magnesiumoxyd . . .	1·09	1·00	0·89
Kreide	1·15	1·05	0·88
Kohlensaure Magnesia .	1·10	1·03	0·80

[1]) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 26, pag. 253. 1885.

	μ		
	für $i = 0°$	$i = 30°$	$i = 60°$
Alaunpulver	1·04	0·97	0·75
Steinsalzpulver	1·07	0·98	0·91
Zinnober	1·14	1·00	0·77
Bleichromat	1·15	1·00	0·71
Bariumsulfat	1·11	1·02	0·83

Die hier angeführten Substanzen zeigen fast gar keine regelmässige, so nur diffuse Reflexion. Sie bilden daher vollständig matte Flächen. anderen untersuchten Substanzen zeigten sowohl diffuse, wie regelmässige flexion. Es waren dies:

Zinkoxyd, gegossener Gyps, geschliffener Gyps, Schwefelblumen, papier, geschliffenes Eisen, geschliffenes Kupfer.

Bei den vollkommen matten Flächen lassen sich aus den Beobachtu folgende Gesetze entnehmen:

Es sei S_{io} die Intensität des diffus reflektirten Strahles in der Richtung Normale und zwar im Abstande 1 vom Flächenelement, wenn die Wärme dem Einfallswinkel i auffällt. S_{io} ist zugleich die Rotationsaxe des Diff ellipsoids. Ist μ_i das Axenverhältniss des Ellipsoids, so ist die Intensitä unter dem Winkel w diffundirten Strahls

$$S_{i\omega} = S_{io} \frac{\cos \omega}{1 + (\mu_i^2 - 1) \sin^2 \omega}.$$

Ferner ist

$$S_{iw} = S_{wi}$$

Folglich ist auch, in leicht verständlicher Beziehung

$$S_{io} = S_{oo} \frac{\cos i}{1 + \varepsilon \sin^2 i},$$

wo ε eine Constante ist und S_{oo} die Intensität des senkrecht reflektirten Str der zu dem senkrecht einfallenden Strahl gehört. Die ganze Diffusion also ausgedrückt durch

$$S_{i\omega} = S_{oo} \frac{\cos \omega \cdot \cos i}{[1 + (\mu_i^2 - 1) \sin \omega](1 + \varepsilon \sin^2 i)}.$$

Die Werthe von S_{io}, aus denen sich S_{oo} durch Interpolation berechnet, für einige Substanzen folgende

	0° S_{oo}	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Magnesiumoxyd	(53·0)	48·0	42·2	36·0	29·2	20·0	12·8
Alaunpulver	(29·5)	27·6	—	20·5	—	11·6	—
Steinsalzpulver	(55·0)	49·9	—	38·7	—	22·8	—
Zinnober	(58·0)	52·3	—	37·0	—	20·5	—

Die gesammte diffundirte Wärmemenge ist

$$D = 2\pi S_{io} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\cos \omega \sin \omega d\omega}{1 + (\mu_i^2 - 1) \sin^2 \omega} = 2\pi S_{io} \frac{1}{\mu_i^2 - 1} \log \mu_i.$$

Die Wärmefarbe hat auf die Diffusion keinen Einfluss. Für die Dif von Russ fand der Verfasser

$$S_{0,40} = 1·11 \quad S_{0,60} = 0·67 \quad S_{10,10} = 1·39,$$
$$\text{daraus } S_{0,0} = 1·2 \text{ und } D = 360.$$

Die gesammte auffallende Intensität J war 14990, so dass die Absorption des Russes in Procenten der auffallenden Wärme

$$\frac{A}{J} = \frac{J - D}{J} = \frac{14630}{14990} = 97 \cdot 6 \%$$

ist.

Für Schichten verschiedener Dicke ergab sich das Gesetz, dass mit zu nehmender Dicke die Diffusion bis zu einem Maximum wächst, und zwar um so schneller, je grösser die Einfalls- und Diffusionswinkel sind. Für die Schicht der maximalen Diffusion ist

$$S_{i\omega} = S \cdot \frac{C}{k} \frac{\cos i \cos \omega}{\cos i + \cos \omega}.$$

Die Versuche von VILLARI[1]) und DEVENTER[2]), welche weiter unten besprochen werden, finden durch diese Resultate des Verfassers eine Erklärung[3]).

c) Regelmässige Reflexion von nicht metallischen Flächen.

Die Frage, wie sich die Intensitätsverhältnisse der regelmässig reflektirten Strahlen ergeben, wenn sie unter verschiedenen Einfallswinkeln auftreffen und wie diese sich gestalten, wenn die einfallenden Strahlen unpolarisirt oder unter bestimmten Azimuthen polarisirt sind, wurde zuerst quantitativ von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[4]) untersucht, welche fanden, dass die Formeln von FRESNEL für Glas genau bestätigt wurden. Ist J die Intensität der einfallenden, natürlichen Wärmestrahlen, R die der reflektirten Strahlen, ist i der Einfalls- und r der Brechungswinkel, so ist nach FRESNEL

$$\frac{R}{J} = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)} + \frac{1}{2} \frac{\tang^2(i-r)}{\tang^2(i+r)}.$$

Nach ihren Beobachtungen war dieses Verhältniss $\frac{R}{J}$ folgendes, wobei der Brechungswinkel des Glases zu 1·52 angenommen wurde:

Einfalls-winkel	$\frac{R}{J}$ beob.	$\frac{R}{J}$ berech.	Einfalls-winkel	$\frac{R}{J}$ beob.	$\frac{R}{J}$ berech.
20°	5·03	5·0	60°	17·99	18·3
30°	6·12	6·1	70°	30·6	30·8
40°	8·08	8·1	75°	40·7	40·8
50°	11·66	11·7	80°	55·1	54·6

Weitere Versuche von MAGNUS[5]) und von DESAINS[6]) ergaben ebenfalls, dass die FRESNEL'schen Formeln für Glas sich bestätigten, während sie für Metalle, wie zu erwarten nicht bestätigt wurden[7]). Diese Untersuchung wurde dann von KNOBLAUCH[8]) ausführlich aufgenommen. Er untersuchte zunächst die Reflexion von schwarzem Glase und zwar von Sonnenstrahlen, die durch ein NICOL'sches

[1]) VILLARI, Beibl. 3, pag. 33. 1879.
[2]) DEVENTER, Beibl. 4, pag. 462. 1880.
[3]) S. a. GODARD, Journ. de phys. (2) 7, pag. 435. 1888.
[4]) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 27. 1849.
[5]) MAGNUS, POGG. Ann. 127, pag. 600. 1866.
[6]) DESAINS, Compt. rend. 74, pag. 1102, 1985, 1215, 1872.
[7]) S. auch einen dahingehenden Versuch von RUBENS. WIED. Ann. 37, pag. 260. 1889.
[8]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. Jubelband, pag. 289. 1874.

Prisma gingen, deren durch die stumpfen Ecken gehender Hauptschnitt 1) parallel 2) senkrecht zur horizontalen Reflexionsebene 3) unter 45° gegen diese geneigt war. Letztere Anordnung, wobei der Winkel einmal + 45°, das andere Mal — 45° war, wurde an Stelle der nicht polarisirten Strahlen angenommen. Wird die Intensität der reflektirten Strahlen beim Einfallswinkel 15° = 1 gesetzt, so ergaben sich folgende Zahlen:

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°
Hauptschnitt des Nicol vertikal	1·00	1·67	3·33	5·00	8·33	13·33	20·00
45°	1·00	1·00	1·00	1·50	3·00	6·90	9·00
horizontal . .	1·00	0·50	0·40	0·25	0·00	0·75	3·91

Daraus folgt:

1) Die Intensität der natürlichen Strahlen wächst bei der Reflexion mit dem Einfallswinkel.

2) Bei zusammenfallender Polarisations- und Reflexionsebene steigt sie erheblich mit dem Einfallswinkel.

3) Bei gekreuzten Polarisations- und Reflexionsebenen nimmt sie bis zum Polarisationswinkel 55° ab, um dann zuzunehmen.

Während bei diesen Versuchen die auffallende Wärmemenge bei den verschiedenen Stellungen des Nicols nicht dieselbe war, sondern nur bei je einem Satz von Einfallswinkeln dieselbe bleibt, wurde bei den folgenden Versuchen durch Blenden von verschiedener Oeffnung bewirkt, dass die auffallende Wärmemenge stets constant war. Es ergaben sich so bei einer reflektirenden farblosen Glasplatte folgende Zahlen:

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	75°	85°
Nicol vertikal .	1·05	1·25	1·56	2·12	3·35	5·54	5·70	12·25
45°	0·85	0·95	1·12	1·50	2·14	3·37	6·19	10·09
horizontal . .	0·50	0·45	0·37	0·15	0·00	0·73	2·42	7·17

Daraus folgt: bei vertikalem Hauptschnitt ist die reflektirte Wärmemenge grösser als bei 45° und wieder grösser als bei horizontalem Hauptschnitt.

d) Reflexion von Metallen.

α) Polarisationswinkel.

Während die Resultate an nicht metallischen Flächen im Grossen und Ganzen mit den von Fresnel oder Neumann aufgestellten Intensitätsformeln übereinstimmen, ergaben sich bei der Reflexion von Metallen ganz abweichende quantitative Verhältnisse, wie man aus den optischen Erscheinungen bereits vorher wissen konnte. In einer speciell den Metallen gewidmeten Untersuchung fand nun Knoblauch[1]) folgende wichtige quantitative Resultate, wobei zur Vergleichung die in der eben angeführten Tabelle enthaltenen Zahlen für Glas dienen.

---

[1]) Knoblauch, Wied. Ann. 1, pag. 1. 1877.

Intensität der von den Platten reflektirten Wärmestrahlen.

Einfallswinkel		15°	25°	35°	45°	55°	65°	70—73°	75°	85°
	Nicol									
Stahl . .	vertikal	3·75	4·00	4·00	4·25	4·50	4·75	—	5·00	6·00
	45°	3·62	3·69	3·75	3·94	4·25	4·44	—	4·62	5·00
	horizontal	3·25	3·00	3·00	2·75	2·50	2·25	—	2·00	2·75
Nickel .	vertikal	3·90	4·00	4·12	4·25	4·50	4·25	—	4·80	5·00
	45°	3·65	3·65	3·75	3·87	4·00	4·12	—	4·25	4·50
	horizontal	3·40	3·40	3·27	2·90	2·77	2·40	—	2·02	3·15
								72·5°		
Zink . .	vertikal	5·00	5·25	5·55	6·00	6·18	7·00	7·50	7·50	7·75
	45°	4·63	4·88	5·25	5·25	5·43	5·57	5·62	5·87	6·19
	horizontal	4·50	4·50	4·25	4·00	4·00	3·25	3·00	3·25	4·25
								70°		
Neusilber	vertikal	4·25	4·35	4·50	4·15	5·00	5·25	5·50	5·75	6·25
	45°	4·20	4·20	4·20	4·35	4·50	4·50	4·75	4·87	5·12
	horizontal	4·00	4·00	3·95	3·85	3·70	2·45	3·20	3·20	4·45
								70°		
Kupfer .	vertikal	4·90	5·00	5·00	5·00	5·50	5·50	5·85	6·25	6·50
	45°	4·70	4·70	4·70	4·80	5·12	5·12	5·31	5·50	6·00
	horizontal	4·30	4·25	4·15	4·00	4·00	3·50	3·00	3·25	4·00
								73°		
Silber .	vertikal	5·25	5·25	5·25	5·25	5·05	5·60	5·75	5·75	5·25
	45°	5·25	5·25	5·25	5·25	5·37	5·37	5·37	5·50	4·65
	horizontal	5·25	5·25	5·25	5·25	5·25	5·00	5·85	5·20	3·62
								70°		
Gold . .	vertikal	4·75	4·75	4·75	4·75	4·75	5·00	5·00	5·25	5·62
	45°	4·60	4·65	4·65	4·65	4·65	4·65	4·65	4·65	4·90
	horizontal	4·50	4·50	4·50	4·50	4·50	3·62	3·37	3·62	4·37
								70°		
Messing .	vertikal	5·25	5·25	5·37	5·50	5·50	5·65	5·75	5·75	6·58
	45°	5·25	5·25	5·35	5·50	5·75	5·75	5·75	5·75	6·62
	horizontal	5·37	5·50	5·50	5·50	5·50	5·75	5·75	5·75	6·65

Aus diesen Zahlen folgt

1) Bei vertikalem Nicol (Polarisationsebene ‖ Reflexionsebene) sind die reflektirten Intensitäten um so grösser, je grösser der Einfallswinkel ist.

2) Bei der Stellung des Nicols unter 45° ist diese Zunahme auch durchweg, aber in geringerem Grade vorhanden.

3) Bei horizontalem Nicol nimmt die Intensität ab bis zum Polarisationswinkel, der für verschiedene Metalle verschieden ist, und dann um so stärker zu

Nur beim **Messing** ist kein Einfluss der Polarisation zu erkennen.

In keinem Fall aber wird die reflektirte Intensität am Polarisationswinkel 0, wie es bei nichtmetallischen Körpern der Fall ist.

Um den Einfluss der an den Spiegeln stattfindenden Polarisation besonders zu ermitteln, wurden die Wärmestrahlen unter 45° polarisirt auf den Spiegel geworfen (wobei die Strahlen sich angenähert wie unpolarisirte verhalten sollen), und nach der Reflexion durch einen zweiten Nicol geschickt, der alle verschiedene Stellungen annehmen konnte. Das Maximum zeigte die reflektirte Intensität dann, wenn der zweite Nicol vertikalen Hauptschnitt, das Minimum, wenn er horizontalen Hauptschnitt hatte.

Das Verhältniss dieses Maximums zu diesem Minimum wurde für die Metalle bei allen Einfallswinkeln festgestellt und ist in folgender Tabelle enthalten:

Einfallswinkel	15°	25°	35°	45°	55°	65°	70°	72·5°	75°	85°
Stahl	1·06	1·19	1·53	1·72	2·17	2·78	3·49	—	3·49	2·37
Nickel	1·09	1·12	1·25	1·38	1·50	2·20	3·24	—	3·24	1·44
Zink	1·10	1·20	1·23	1·30	1·62	2·04	2·35	2·50	2·20	1·63
Neusilber . . .	1·00	1·14	1·23	1·34	1·43	1·67	2·00	2·00	2·00	1·33
Kupfer	1·20	1·22	1·22	1·28	1·28	1·40	1·67	1·70	1·52	1·10
Gold	1·00	1·00	1·00	1·00	1·08	1·17	1·25	—	1·17	1·00
Silber	1·00	1·00	1·00	1·00	1·08	1·11	—	73° 1·13	1·07	1·00
Messing . . .	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
Glas	—	1·61	3·44	10·80	∞	10·42	—	—	3·21	1·37

Beim Polarisationswinkel ist also das Verhältniss stets am grössten und zwar in absteigender Reihe vom Stahl bis zum Messing, bei welchem letzteren überhaupt kein Unterschied vorhanden ist.

Diese Thatsachen führen zu der Annahme, dass bei den meisten Metallen elliptische Polarisation, beim Messing cirkulare, beim Glas dagegen lineare Polarisation eintritt.

Das Axenverhältniss der Ellipse ergiebt sich aus den angeführten Verhältnissen angenähert zu:

beim	Stahl	10 : 18·681	beim	Kupfer	10 : 13·038
„	Nickel	10 : 18·000	„	Gold	10 : 11·180
„	Zink	10 : 15·811	„	Silber	10 : 10·630
„	Neusilber	10 : 14·142	„	Messing	10 : 10.

Schon in dieser Abhandlung zeigte KNOBLAUCH, dass der Polarisationswinkel der Metalle für verschiedene Wärmefarben ein verschiedener ist. Ausführlicher untersuchte er dies in einer folgenden Arbeit[1]). Er bestimmte nämlich bei einer Reihe von Metallen die reflektirte Wärmemenge in der Nähe des Polarisationswinkels, jedoch so, dass die Wärmestrahlen nach der Reflexion durch ein analysirendes Prisma gingen und dann durch 3 verschieden gefärbte Gläser gesandt wurden. Die auf die diathermane Platte fallenden Wärmemengen sind in jedem Falle durch 100 bezeichnet. Durch die Platten hindurch gingen dann folgende Wärmemengen:

Reflexion von	Einfallswinkel	55°	60°	65°	70°	72·5°	75°	77·5°	85°
Gold . . .	Rothes Glas	10		12·5	31·6		50		56
	Blaues Glas	30		25·0	24·9		24·6		20
	Orange Glas	30		32·0	46·7		65·4		72
Silber . . .	Rothes Glas		15			33			50
	Blaues Glas		25			21			17
	Orange Glas		40			54			70
Kupfer. . .	Rothes Glas		30			38			50
	Blaues Glas		25			25			25
	Orange Glas		40			57			75
Spiegelmetall .	Rothes Glas	19		20			26		34
	Blaues Glas	31		25			18		10
	Orange Glas	16		20			70		52

[1]) KNOBLAUCH, WIED. Ann. 10, pag. 654. 1880.

Reflexion von	Einfallswinkel	55°	60°	65°	70°	72·5°	75°	77·5°	85°
Blei	Rothes Glas	50			50				50
	Blaues Glas	30			30				30
	Orange Glas	80			80				80
Arsen . . .	Rothes Glas	63			63			63	63
	Blaues Glas	20			20			20	20
	Orange Glas	74			74			74	74

Man sieht daraus, dass namentlich beim Gold eine starke Abhängigkeit des Polarisationswinkels von der Wellenlänge vorhanden ist, weniger bei Silber und Kupfer und Neusilber, dass sie aber auch beim Spiegelmetall vorhanden ist, was beweist, dass eine auswählende Absorption die Ursache dieser Erscheinung ist.

Dagegen in Blei und Arsen ist keine Abhängigkeit von der Wärmefarbe zu bemerken.

Wenn man die Erscheinungen optisch beobachten könnte, so würde das reflektirte Licht, wenn man es durch einen auf Dunkel gestellten Analyseur beobachtet, vor Erreichung des Polarisationswinkels etwa blau, nach Ueberschreitung desselben gelb erscheinen, während beim Blei etwa das Feld für alle Einfallswinkel blau, beim Arsen gelb sich erhalten würde und nur die Intensität dieser Färbung wechseln würde. S. w. u. »selektive Reflexion«.

β) Elliptische Polarisation.

Eine noch eingehendere Untersuchung über die elliptische Polarisation bei der Reflexion von Metallen führte KNOBLAUCH[1]) weiter auf folgende Weise aus. Er suchte direkt durch das Experiment die Lage der Axen der entstehenden Schwingungsellipse zu bestimmen. Zu dem Zweck liess er die polarisirten Wärmestrahlen, nachdem sie unter bestimmten (aber immer variirten) Einfallswinkeln auf die Platte gefallen und von ihr reflektirt waren, durch einen zweiten Nicol gehen, der vor der Thermosäule stand. Dieser Nicol wurde mit seinem Hauptschnitt der Reihe nach auf 0°, 22·5°, 45°, 67·5°, 90°, 112·5°, 135°, 157·5 eingestellt und jedes Mal die Wärmeintensität gemessen. Die Quadratwurzeln dieser Intensitäten gaben die Amplitude für diejenige lineare Schwingung, welche mit der betreffenden Ebene des Hauptschnitts zusammenfiel.

Diese Amplituden wurden in einem Kreise von der Mitte aus auf den den einzelnen Stellungen des Nicols entsprechenden Radien nach beiden Seiten hin aufgezeichnet und man erhielt so eine Curve, welche die Fusspunktcurve der betreffenden Schwingungellipse ist. Die Axen der Fusspunktcurve sind zugleich die Axen der Ellipse, die damit vollständig bekannt ist.

Diese Ellipsen wurden festgestellt für Arsen, Gold, Cadmium, Kobalt, Messing, Silber, Stahl, Zink. In der Nähe des Polarisationswinkels war das Axenverhältniss stets das kleinste, bei kleineren und grösseren Einfallswinkeln wurden die Ellipsen mehr gestreckt. Das kleinste Axenverhältniss war bei

Arsen und Kobalt	18 : 10
Stahl	17 : 10
Cadmium und Zink	15 : 10
Gold und Silber	11·5 : 10

Bei Messing war es 10:10 bei einem Einfallswinkel von 73·75°, so dass die Strahlen bei Messing cirkular polarisirt sind.

[1]) KNOBLAUCH, WIED. Ann. 19, pag. 352. 1883.

Die Ellipse erleidet nicht nur Formänderungen bei verschiedenen Einfallswinkeln, sondern auch Drehungen. Die lange Axe steht bei der Incidenz 0° unter 45° gegen die horizontale Reflexionsebene, sie richtet sich allmählich immer mehr auf und wird bei dem Haupteinfallswinkel senkrecht gegen diese Ebene. Bei weiterer Zunahme des Incidenzwinkel schreitet sie in demselben Sinne weiter fort und steht bei der Incidenz 90° wieder unter 45° gegen die Reflexionsebene.

Aus diesen beiden Eigenschaften der Ellipse beim Haupteinfallswinkel ergaben sich zwei neue empfindliche Methoden zur Bestimmung desselben[1]). Es ergab sich dieser für

Messing	zu 73·75°	Silber	77·5°
Arsen	76·25°	Stahl	77·5°
Gold	76·25°	Zink	77·5°
Cadmium	76·25°	Kobalt	79°

also in allen Fällen grösser als für Lichtstrahlen. Daraus folgt normale Dispersion der Metalle, und zwar ist die Dispersion danach am grössten für Gold und Silber, am kleinsten für Stahl und Arsen.

In anderer Weise untersuchte MOUTON[2]) die elliptische Polarisation der von Metallen reflektirten Wärme. Er bestimmte nämlich mittelst der Thermosäule direkt 1) das Verhältniss $\frac{i}{J}$ der beiden senkrecht auf einander polarisirten Strahlen nach der Reflexion und 2) die Phasendifferenz $\frac{d-d'}{\lambda}$ derselben und zwar für drei Wellenlängen im Ultraroth, nämlich für

$$\lambda_1 = 1\mu \qquad \lambda_2 = 1{\cdot}4\mu \qquad \lambda_3 = 1{\cdot}8\mu$$

Das Nähere über seine Methode, welche sich der JAMIN'schen in der Optik anschliesst, ist im Original nachzusehen. Seine Resultate sind folgende für

Stahl

Einfalls-winkel	Wellenlänge λ_1		Wellenlänge λ_2		Wellenlänge λ_2	
	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$	$\frac{d-d'}{\lambda}$	$\frac{i}{J}$
45	0·00	0·86	—	—	—	
50	0·02	0·84	—	0·88	—	0·90
55	0·03	0·82	0·01	0·85	—	—
60	0·05	0·80	0·03	0·78	0·01	0·80
65	0·09	0·76	0·06	0·75	—	—
70	0·15	0·70	0·10	0·64	—	—
75	0·19	0·62	0·15	—	0·12	0·60
79	0·25	0·53	—	0·62	—	—
80	0·26	0 55	0·20	0·55	0·18	0·55
81	—	—	0·22	0·51	—	—
82	0·31	0·5	0·25	0·51	0·22	0·51
83		—	0·29	0·55	—	—
83·5	—	—	—	—	0·25	0·49

Ebenso wurde Spiegelmetall und platinirtes Glas untersucht.

---

[1]) KNOBLAUCH, WIED. Ann. 24, pag. 258. 1885.

[2]) MOUTON, Ann. chim. phys. (5) 13, pag. 229. 1878.

Nimmt man die optischen Messungen für $\frac{d-d'}{\lambda}$ hinzu, so erhält man für die Abhängigkeit der Phasendifferenz von der Wellenlänge folgende Tabelle:

Einfallswinkel	$\lambda =$				
	0·534	0·588	1·00	1·14	1·18
40	0·040	0·030	0	0	0
45	0·060	0·045	0	0	0
50	0·080	0·065	0·02	0	0
55	0·100	0·085	0·03	0·01	0
60	0·115	0·105	0·05	0·03	0·01
65	0·155	0·145	0·09	0·06	"
70	0·200	0·185	0·15	0·10	"
75	0·250	0·240	0·19	0·15	0·12
76	"	0·250	"	"	"
78	"	"	0·25	"	"
80	0·320	0·310	0·26	0·20	0·18
82	"	"	0·31	0·25	0·22
83½	"	"	"	"	0·25

γ) Selektive Reflexion.

Dass die optisch spiegelnden Metalle, nicht alle Wärmestrahlen in gleichem Maasse reflektiren, wurde zuerst von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1]) 1849 gezeigt. Sie zerlegten die Wärmestrahlen einer Lampe mittelst eines Glasprismas uud zeigten, dass die Metalle von verschiedenen Strahlen verschiedene Mengen reflektirten. Diese Frage wurde später von KNOBLAUCH[2]) genauer untersucht. Das Resultat seiner Messungen ist folgendes:

Bei der diffusen Reflexion zeigen gewisse Metalle, wie Gold, Silber, Quecksilber, Kupfer, Messing, ähnlich den farbig undurchsichtigen Körpern in Betreff des Lichts, eine auswählende Absorption gegen die strahlende Wärme. Andere dagegen: Platin, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Legirung von Blei und Zinn, Neusilber reflektiren alle Arten von Wärmestrahlen in gleichem Verhältniss, gerade so wie farblos undurchsichtige Körper das Licht. Diese Metalle sind für die Wärmestrahlen ebenso grau wie für die Lichtstrahlen.

Eine genaue Untersuchung der selektiven Reflexion der Metalle mit absoluter Bestimmung der Wellenlänge rührt von RUBENS[3]) her. Er liess die Strahlen eines Zirkonbrenners auf das betreffende spiegelnde Metall und von da auf den Spalt eines Spectroskops fallen, dessen drehbarer Arm ein Bolometer trug. Die Drehungen wurden nach der LANGLEY'schen Methode (s. u.) auf Wellenlängen calibrirt. Es wurde dann automatisch der Zirkonbrenner an Stelle seines Spiegelbildes gebracht und das Verhältniss der Ausschläge des Bolometers gab die Reflexion der Metalle für die betreffende Wellenlänge. So ergaben sich folgende Resultate, bei denen die Maxima fett gedruckt sind

[1]) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Compt. rend. 26, pag. 212. 1848; 28, pag. 501. 1849; Ann. de chim. et phys. (3) 30, pag. 276. 1850; (3) 34, pag. 192. 1851.

[2]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 101, pag. 187. 1857.

[3]) RUBENS, WIED. Ann. 37, pag. 249. 1889.

λ	Silber	Gold	Kupfer	Eisen	Nickel
0·45μ	87·0	43·4	53·0	58·7	61·7
0·50μ	88·3	56·1	54·8	54·4	61·0
0·55μ	90·3	71·1	70·0	56·1	62·1
0·60μ	92·4	80·5	77·7	54·6	63·4
0·65μ	93·3	8[illegible]·3	80·7	59·6	65·8
0·70μ	94·5	90·3	83·3	61·4	67·8
0·80μ	95·2	92·4	85·4	63·6	70·4
0·90μ	95·8	95·2	87·3	64·4	73·1
1·00μ	96·5	96·8	88·9	69·0	77·4
1·15μ	97·0	97·3	89·5	72·3	80·4
1·40μ	97·4	97·0	91·3	74·3	81·7
1·65μ	97·7	97·0	93·0	78·4	83·9
2·00μ	97·3	95·4	93·9	80·5	84·5
2·3—2·7μ	97·0	89·0	95·0	86·6	88·0
2·7—3·2μ	98·3	84·2	96·4	89·6	91 7

III. Brechung und Dispersion.

a) Brechung. — Allgemeines.

Dass die Wärmestrahlen ebenso gebrochen werden wie die Lichtst und demselben SNELLIUS'schen Brechungsgesetz gehorchen, zeigte zuerst MEL indem er auf seine optische Bank ein Steinsalzprisma stellte, die Wärmest eines bis 390° erhitzten Kupferblechs oder eines LESLIE'schen Würfels mit s dem Wasser durch dasselbe hindurchgehen liess und die Thermosäule so : wie sie in gleichem Fall bei Lichtstrahlen stehen müsste. Es ergab si dieser Stellung eine Ablenkung der Galvanometernadel, bei anderen Stell nicht. Durch dieselbe Methode zeigte er die verschiedene Brechbark verschiedenen Wärmestrahlen, die von verschiedenen Wärmequellen ausg wurden. Die Strahlen des Kupferblechs wurden am wenigsten abgelenl eines glühenden Platindrahtes mehr, die einer Locatellischen Lampe am m sodass letztere Strahlen von dem grössten Brechungsindex aussendet. Uet senden alle drei Wärmequellen natürlich gemischte Wellen aus.

Dass sich die Wärmestrahlen durch Linsen in einen Brennpunkt vere lassen, zeigte in hübscher Weise TYNDALL[2]), indem er als Linse ein Fläsc gefüllt mit einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff anwendete. Die V wirkung in dem unsichtbaren Brennpunkte war dann so gross, dass er Feuersch oder Schiessbaumwolle entzünden und Platin zum Glühen bringen konnte

Man kann den Brennpunkt der ultrarothen Strahlen sichtbar machen, man ihn nach dem Vorgang von LOMMEL[3]) auf einen phosphorescirenden S wirft. Die BALMAN'sche Leuchtfarbe oder ein phosphorescirendes Schwefelc wird zwischen zwei an den Rändern verkitteten Glasplatten ausgebreitet. Brennpunkt erscheint auf der vorher insolirten, also phosphorescirenden zunächst sehr hell leuchtend, nach längerer Einwirkung erscheint er sc auf hellem Grunde.

Eine ungefähre Messung des Brechungsexponenten bei Steinsalz fi schiedene Wellenlängen führte FORBES[4]) mittelst der Methode der Totalre

---

[1]) MELLONI, Ann. chim. phys. (2) 55. 1833.

[2]) TYNDALL Wärme, pag. 534, 4. Aufl.

[3]) LOMMEL, WIED. Ann. 26, pag. 157. 1885.

[4]) FORBES, POGG. Ann. 45, pag. 458. 1838.

i. Indess sind diese Messungen, da die Wellenlängen nicht genau bestimmt ren, nicht weiter brauchbar. Sie ergaben, dass die Brechungsexponenten für dunklen Wärmestrahlen kleiner waren, als für Lichtstrahlen. Für Lichtstrahlen r der Brechungsindex ungefähr 1·552, für die Wärmestrahlen, die von einer 370° erhitzten Messingplatte ausgingen, 1·528. Aus der Ausdehnung des ectrums, welches MÜLLER[1]) mittelst eines Crownglasprismas erhielt, berechnete den Brechungsexponenten für die äussersten beobachtbaren Wärmestrahlen 1·506 (besser 1·516 nach EISENLOHR)[2]). Der Brechungsexponent dieses Glases die *B*-Linie war 1·526. In derselben Weise bestimmte LAMANSKY[3]) für ein insalzprisma den äussersten Brechungsexponenten zu 1·5274.

b) Dispersionsmessungen.

Bei allen eben angeführten Messungen fehlte eine genaue Bestimmung der illenlänge, auf welche sich die beobachteten Brechungsexponenten bezogen. war eben lange Zeit schwierig, Messungen der Wellenlängen im Ultrarothen szuführen. Der erste, der solche genaue Bestimmungen des Brechungsponenten mit genauer Messung der Wellenlänge vereinigte, scheint MOUTON wesen zu sein, dessen Methode allerdings sehr indirekt ist. Man kann die ethoden, nach denen die Dispersion der Substanzen für ultrarothe Strahlen estimmt wird, in zwei Klassen eintheilen.

Bei der ersten Methode bringt man auf künstlichem Wege in einem Spectrum ine Reihe von dunklen Streifen hervor, deren gegenseitigen Abstand man in Vellenlängen kennt, sobald man von einem Streifen im sichtbaren Spectrum usgeht. Man kann dadurch die Dispersion eines Prismas im Ultrarothen beimmen. Nach solchen Methoden sind die Versuche von MOUTON, RUBENS, 'ARVALLO angestellt.

Man kann zweitens direkt die Dispersion bestimmen, indem man durch eugung ein Spectrum erzeugt und durch ein Prisma die übereinander gelagerten 'ellen trennt. Nach dieser Methode bestimmten zunächst CURIE und DESAINS ann LANGLEY, endlich auch RUBENS und PACHEN die Dispersion.

Die Methode von MOUTON[4]) ist folgende. Durch eine unter 45° gegen vei Nicols gestellte Quarzplatte werden im Spectrum dunkle Streifen hervorgerufen, ie, wenn n und n' die Brechungsexponenten eines Quarzprismas für den ordentchen und ausserordentlichen Strahl sind, durch die Formel zusammenhängen

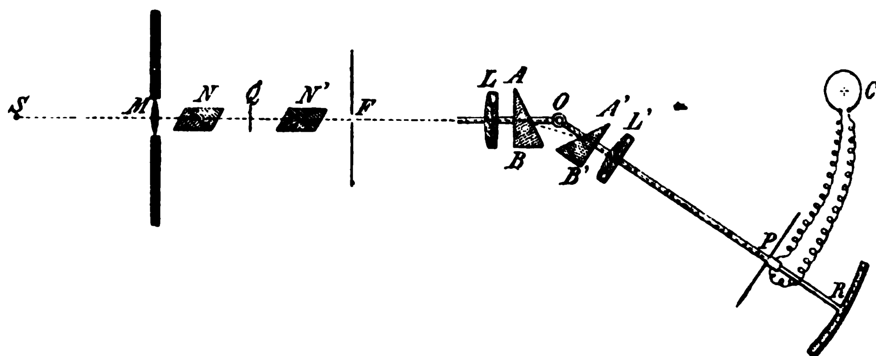
$$\frac{e(n'-n)}{\lambda} = \frac{2k+1}{2},$$

o e die Dicke der Quarzplatte, k eine ganze Zahl ist. Bestimmt man also für atriumlicht n' und n und das zugehörige k, so kennt man zunächst das k für e nach dem Roth und Ultraroth darauf folgenden Streifen. Man misst aus er Ablenkung der zugehörigen Strahlen n' und n und hat dann das zugehörige λ. t so λ für die einzelnen dunklen Streifen bekannt, so kann man jetzt das uarzprisma durch ein Prisma aus anderer Substanz ersetzen und das zugeörige n bestimmen. Die Anordnung ist aus Fig. 527 zu ersehen. S ist die 'ärmequelle, M eine Linse in einem Schirm, die das Bild von S in F entwirft. und N' sind 2 grosse Nicols, Q die Quarzplatte. Hinter dem Spalt F ist

---

[1]) MÜLLER, POGG. Ann. 105. 1858.
[2]) EISENLOHR, POGG. Ann. 109, pag. 240. 1859.
[3]) LAMANSKY, POGG. Ann. 146, pag. 200. 1872.
[4]) MOUTON, Compt. rend. 88, pag. 1078, 1189. 1879.

das Spektroskop, L die Collimatorlinse, AB ist zuerst ein Quarzprisma, dessen Kante parallel der Axe des Quarzplättchens ist. A' ist ein ebensolches Quarzprisma von demselben brechenden Winkel, das mit der Linse L' und dem Thermoelement P auf dem Bogen OR befestigt ist, der sich um O drehen kann. Ist



(Ph. 527.)

das System für einen Strahl auf das Minimum eingestellt, so bleibt es, vermöge dieser Disposition bei allen Strahlen im Minimum. Sind die Hauptschnitte des Nicols, die parallel stehen, parallel der Kante von AB, so bekommt man den ausserordentlichen Strahl. Sind sie senkrecht, so erhält man den ordentlichen Strahl.

Ist A der brechende Winkel des Prismas, ν der Brechungsindex für Natriumlicht, Δ die Ablenkung für Natriumlicht, so ist

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2}\right) = \nu \sin A.$$

Hat ein anderer Strahl die Ablenkung δ resp. δ' von der Natriumlinie nach Roth zu, je nachdem es ein ordentlicher oder ausserordentlicher Strahl ist, so ist der Brechungsindex bestimmt durch

$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta}{2}\right) = n \sin A$$
$$\sin\left(A + \frac{\Delta}{2} - \frac{\delta'}{2}\right) = n' \sin A.$$

Die Versuche wurden mit 5 Quarzplatten von verschiedener Dicke ausgeführt und gaben folgende Resultate

Dicke der Quarzplatte	k für den letzten leuchtenden Strahl	k für die kalte Bande	$n' - n$	λ
125 μ	1	1	0·00900	0·73 μ
		− 1	0·00870	2·15 μ
181 μ	2	1	0·00890	1·07 μ
247 μ	3	2	0·00893	0·88 μ
		1	0·00880	1·45 μ
303·6 μ	4	2	0·00886	1·08 μ
		1	0·00875	1·77 μ
616 μ	7	2	0·00868	2·14 μ

Brechungsindices für den ordentlichen n und den ausserordentlichen bei Quarz ergaben sich so

	n	n'	λ	n	n'
.	1·5371	1·5460	1·77 μ	1·5247	1·5885
.	1·5338	1·5427	2·14 μ	1·5191	1·5278
.	1 5281	1·5377			

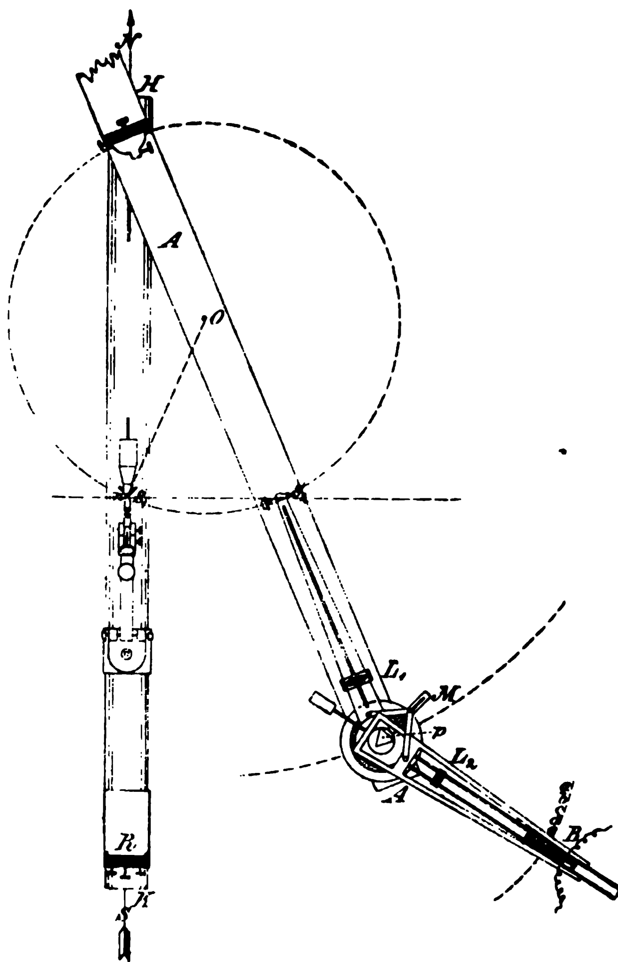
dem so bestimmte Wellenlängen im Ultraroth bekannt waren, konnten Brechungsindices eines Flintglasprismas bestimmt werden. Für die D-Linie $n = 1·61790$. Es ergab sich für

λ	n	λ	n
0·88 μ	1·6040	1·77 μ	1·5894
1·08 μ	1·5964	2·14 μ	1·5841
1·45 μ	1·5989		

der CAUCHY-rmel stimmen sultate[1]) nicht ohl aber mit der on (KETTELER]:

$$-A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}.$$

ächsten wichti-uchungen über i im Ultraroth LANGLEY her[2]). LEY[3]) hatte, wie nitt »Wärme- auseinander- das Spectrum varmer Körper smen aus Flint- Steinsalz und



(Ph. 528.)

—

suche nach einer lethode hat CAR- Flussspath ange- ıpt. rend. 116, 893), welche auch gung der BRIOT-chen Formel er- w. u. RUBENS.

igens haben schon EY DESAINS und mpt. rend. 90, 1880) Messungen hen Wellen mit gemacht und ihr ach geaicht. Sie schon sehr weit in das ultrarothe Gebiet hinein (s. w. unten Abschnitt »Wärmespectrum«).

NGLEY, WIED. Ann. 22, pag. 598. 1884; Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 473. 1886.

mit Hilfe seines Bolometers erforscht. Es kam darauf an, die den einzelnen Stellen im prismatischen Spectrum zugehörigen Wellenlängen zu bestimmen. Das that er auf folgende, hier nur in der Hauptsache charakterisirten Weise[1]. In Fig. 528 ist S_1 ein Spalt, durch den entweder Sonnenlicht oder elektrisches Bogenlicht kommt. G ist ein grosses ROWLAND'sches Gitter. Die drehbare Stange A trägt bei S_2 einen zweiten Spalt, bei L_1 eine Steinsalzlinse. Die beiden Spalte S_1 und S_2 befinden sich automatisch immer auf derselben geraden Linie. In diesem Falle ist das Licht, das von dem Gitter durch S_2 hindurchgeht, stets an Wellenlänge proportional dem Abstand $S_1 S_2$. Die vor dem Spalt S_1 sichtbaren Figuren geben die Einrichtungen bei Anwendung des Bogenlichts, die hier übergangen werden sollen. Das Gitter liefert eine grosse Menge übereinander gelagerte Spectren und es fallen daher auch durch den Spalt S_2 eine grosse Anzahl verschiedener Wellen; ist z. B. der Spalt so gestellt, dass die Linie D_2 vom 6. Spectrum gerade auf ihn fällt, so gehen durch den Spalt zugleich hindurch

a) 6tes Spectrum D_2 $\lambda = 0{\cdot}5890\,\mu$
b) 5tes Spectrum $\frac{6}{5}D_2$ $\lambda = 0{\cdot}7068\,\mu$
c) 4tes Spectrum $\frac{6}{4}D_2$ $\lambda = 0{\cdot}8835\,\mu$
d) 3tes Spectrum $\frac{6}{3}D_2$ $\lambda = 0{\cdot}8750\,\mu$
e) 2tes Spectrum $\frac{6}{2}D_2$ $\lambda = 1{\cdot}7670\,\mu$
f) 1tes Spectrum $6D$ $\lambda = 3{\cdot}5341\,\mu$

Diese Strahlen fallen zu gleicher Zeit auf das Prisma, nachdem alle durch die Linse L_1 parallel gemacht sind, und durch die Linse L_2 werden sie auf dem Bolometer B concentrirt. Man muss nun das Bolometer bis a drehen, um das gelbe Licht des 6. Spectrums zu sehen. Bei b sieht man das rothe Licht (des 5.), bei $cdef$ findet das Bolometer die weiteren Strahlen. Im Sonnenlicht konnte LANGLEY bei den ersten Versuchen nicht über d hinaus kommen. Bei den späteren Untersuchungen (1886) kam er bis f, indem er ein Bogenlicht benutzte, das von einer zwölfpferdigen Maschine hervorgebracht war. Die Kohlen hatten 25 *mm* Durchmesser.

Auf diese Weise konnte LANGLEY also, bei gemessenem brechenden Winkel seiner Prismen, die zu jedem Ablenkungswinkel des Prismas gehörende Wellenlänge bestimmen, und er konnte so den Brechungsindex als Function der Wellenlänge bestimmen, also die Dispersion seines Flintglasprismas und seines Steinsalzprismas messen. So fand er für das Steinsalzprisma

Brechungsindex	Wellenlänge	Brechungsindex	Wellenlänge
1·5442	$\lambda(D_2) = 0{\cdot}5890\,\mu$	1·5227	$6\,\lambda(D_2) = 3{\cdot}5341\,\mu$
1·5301	$2\,\lambda = 1{\cdot}1780\,\mu$	1·5215	$7\,\lambda = 4{\cdot}1231\,\mu$
1·5272	$3\,\lambda = 1{\cdot}7670\,\mu$	1·5201	$8\,\lambda = 4{\cdot}7121\,\mu$
1·5254	$4\,\lambda = 2{\cdot}3160\,\mu$	1·5186	$9\,\lambda = 5{\cdot}30\,\mu$
1·5243	$5\,\lambda = 2{\cdot}9451\,\mu$		

Die Resultate dieser Messungen sind in Fig. 529 aufgezeichnet. Zugleich sind die Formeln von BRIOT und WÜLLNER für die Dispersion auf sie angewendet worden. Die BRIOT'sche Formel lautet bekanntlich

$$\frac{1}{n^2} = a - b\,\frac{n^2}{\lambda^2} + \frac{c\,n^4}{\lambda^4} + k\,\frac{\lambda^2}{n^2}.$$

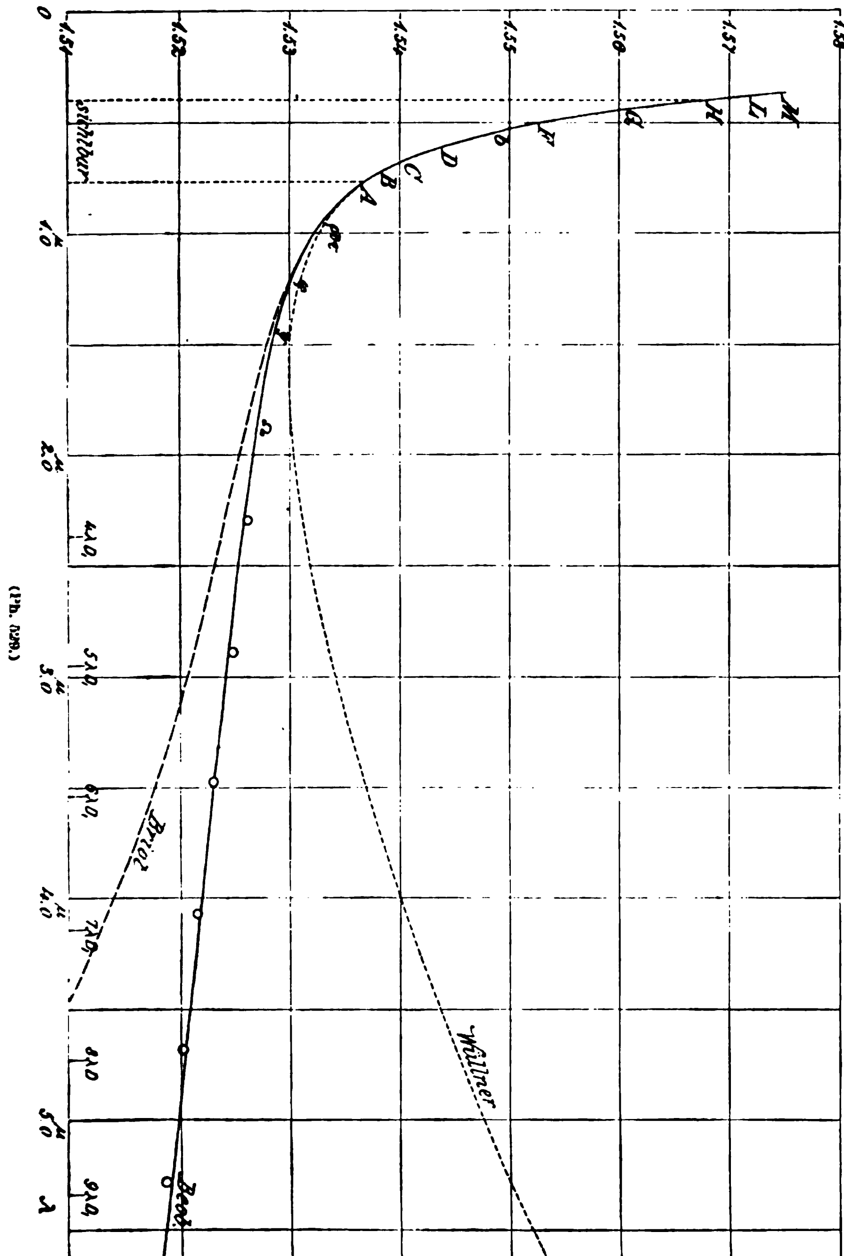
Die Constanten $abck$ wurden durch die Messungen bei $A D_2 b_1 H_1$ bestimmt.

[1] LANGLEY, WIED. Ann. 22, pag. 598. 1884; Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 473. 1886.

Bei der Wüllner'schen Formel[1])

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + \Omega \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda^2_m},$$

ırden die Constanten P, Ω, λ_m aus den drei Messungen bei $Ab_1 H_1$ berechnet. e Figur zeigt sofort, wie grosse Abweichungen zwischen den Beobachtungen



d Messungen vorhanden sind. Andere Formeln hat Langley nicht be- :hnet.

[1]) Wüllner, Wied. Ann. 23, pag. 306. 1884.

Für ein Flintglasprisma (von HILGER in London) hat LANGLEY i ersten Arbeit[1]) auf dieselbe Weise folgende Brechungsexponenten gefunde Wellen, die sich allerdings nur etwas über 2μ hinaus erstreckten.

Flintglasprisma.

λ	n	λ	n
0·760 μ	1·5714	1·360 μ	1·5604
0·815 μ	1·5697	1·540 μ	1·5676
0·850 μ	1·5687	1·580 μ	1·5572
0·890 μ	1·5678	1·810 μ	1·5544
0·910 μ	1·5674	1·870 μ	1·5535
0·940 μ	1·5668	1·780 μ	1·5520
1·130 μ	1·5636	2·030 μ	1·5515
1·270 μ	1·5616		

Während LANGLEY so bei Steinsalz bis zur Wellenlänge 5·3μ die Disp messend verfolgt hatte, allerdings durch Aufwendung ganz enormer Mittel, g es RUBENS auf einfachere Weise die Dispersion einer Reihe von Substanzen zu bestimmen und sogar noch weiter ins Ultrarothe hinaus zu gelangen. Seine Methode ist durch Fig. 530 dargestellt[2]). Von einem LINNEMANN'schen Zirkonbrenner fallen die Strahlen, durch eine Linse l_1 (aus Glas oder Steinsalz oder Flussspath) parallel gemacht, auf zwei nahe bei einander befindliche ebene Platten, von denen die vordere aus Glas, die hintere aus Quarz ist. Das reflektirte Licht fällt durch die Linse l_2 auf den Spalt des Spektroskops, dessen Ocular durch ein Linearbolometer ist und bei dem die Anordnung so getroffen ist, dass der Prismentisch die

(Ph. 530.)

[1]) LANGLEY, WIED. Ann. 22, pag. 606. 1884.

[2]) RUBENS, WIED. Ann. 45, pag. 238. 1892.

ıng wie das Bolometer macht, sodass das Prisma, wenn es für einen Strahl ıs Minimum eingestellt ist, stets in der Minimumstellung ist. Durch die ion von der hinteren Wand der Glasplatte und der vorderen der Quarzplatte hen, vermöge der Interferenzen in der dünnen Luftschicht, Interferenzstreifen, lenen das ganze Spectrum durchzogen ist. Diese befolgen das Gesetz, dass

$$m\lambda_m = K$$

$$(m+1)\,\lambda_{m+1} = K \text{ u. s. w.}$$

Calibrirt man das Spectrum im sichtbaren Theil, so erhält man die Con- n m und K und kann daher für die aufeinander folgenden Interferenz- n die zugehörigen λ bestimmen und aus dem Spectroskop die entsprechenden ungsindices messen.

Zwischen den Interferenzstreifen ergeben sich Maxima der Intensität, deren nlänge in derselben Weise berechnet sind.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

I. Schwerstes Silicat-Flint Jena. Schmelznummer *S.* 163		II. Schweres Silicat-Flint Jena. Schmelznummer *O.* 500	
λ	n	λ	n
0·434 μ	1·9414	0·434 μ	1·7884
0·485 μ	1·9174	0·486 μ	1·7714
0·590 μ	1·8879	0·590 μ	1·7517
0·656 μ	1·8781	0·656 μ	1·7442
0·740 μ	1·8696	0·724 μ	1·7387
0·790 μ	1·8660	0·773 μ	1·7359
0·846 μ	1·8611	0·828 μ	1·7329
0·896 μ	1·8579	0·892 μ	1·7308
0·912 μ	1·8542	0·966 μ	1·7274
0·978 μ	1·8515	1·054 μ	1·7250
1·085 μ	1·8483	1·059 μ	1·7227
1·316 μ	1·8446	1·278 μ	1·7200
1·481 μ	1·8418	1·449 μ	1·7176
1·692 μ	1·8381	1·657 μ	1·7144
1·975 μ	1·8337	1·932 μ	1·7110
2·368 μ	1·8289	2·316 μ	1·7070

III. Schweres Silicat-Flint Jena. Schmelznummer *O.* 469		IV. Leichtes Silicat-Flint Jena. Schmelznummer *O.* 451	
λ	n	λ	n
0·434 μ	1·6755	0·434 μ	1·5941
0·458 μ	1·6633	0·485 μ	1·5847
0·590 μ	1·6499	0·590 μ	1·5757
0·656 μ	1·6443	0·656 μ	1·5716
0·784 μ	1·6380	0·778 μ	1·5665
0·836 μ	1·6360	0·830 μ	1·5652
0·896 μ	1·6340	0·890 μ	1·5638
0·965 μ	1·6323	0·958 μ	1·5623
1·045 μ	1·6306	1·038 μ	1·5608
1·138 μ	1·6286	1·132 μ	1·5584
1·252 μ	1·6269	1·246 μ	1·5580
1·392 μ	1·6258	1·382 μ	1·5561
1·566 μ	1·6225	1·556 μ	1·5540
1·790 μ	1·6194	1·780 μ	1·5514
2·090 μ	1·6160	2·076 μ	1·5477
2·502 μ	1·6122	2·490 μ	1·5430

V. Silicat-Crown mit hoher Dispersion Jena. Schmelznummer *O* 251		VI. Schweres Barium-Silicat-Crown Jena. Schmelznummer *O* 1153	
λ	*n*	λ	*n*
0·434 μ	1·5334	0·434 μ	1·5869
0·485 μ	1·5276	0·485 μ	1·5810
0·590 μ	1·5202	0·590 μ	1·5774
0·256 μ	1·5176	0·656 μ	1·5714
0·798 μ	1·5132	0·791 μ	1·5676
0·851 μ	1·5121	0·445 μ	1·5665
0·912 μ	1·5110	0·905 μ	1·5652
0·982 μ	1·5098	0·975 μ	1·5641
1·063 μ	1·5087	1·055 μ	1·5930
1·160 μ	1·5075	1·150 μ	1·5622
1·275 μ	1·5060	1·267 μ	1·5603
1·515 μ	1·5045	1·406 μ	1·5587
1·513 μ	1·5025	1·584 μ	1·5571
1·820 μ	1·4985	1·811 μ	1·5539
2·120 μ	1·4965	2·113 μ	1·5499

VII. Borat-Crown Jena. Schmelznummer *S.* 204		VIII. Mittleres Phosphat-Crown Jena. Schmelznummer *S.* 179	
λ	*n*	λ	*n*
0·434 μ	1·5212	0·434 μ	1·5727
0·485 μ	1·5260	0·485 μ	1·5674
0·590 μ	1·5103	0·590 μ	1·5620
0·656 μ	1·5075	0·656 μ	1·5587
0·741 μ	1·5056	0·757 μ	1·5565
0·792 μ	1·5046	0·810 μ	1·5554
0·847 μ	1·5034	0·867 μ	1·5543
0·913 μ	1·5023	0·933 μ	1·5532
0·990 μ	1·5010	1·010 μ	1·5523
1·080 μ	1·4994	1·100 μ	1·5510
1·185 μ	1·4981	1·213 μ	1·5495
1·320 μ	1·4963	1·364 μ	1·5480
1·484 μ	1·4937	1·515 μ	1·5462
1·695 μ	1·4903	1·732 μ	1·5424
1·977 μ	1·4851	2·020 μ	1·5386

IX. Kalk-Silicat-Crown. Jena. Schmelznummer *O.* 1092			
λ	*n*	λ	*n*
0·434 μ	1·5276	1·000 μ	1·5074
0·489 μ	1·5229	1·100 μ	1·5060
0·590 μ	1·5170	1·222 μ	1·5046
0·756 μ	1·5141	1·375 μ	1·5031
0·786 μ	1·5107	1·572 μ	1·5010
0·846 μ	1·5096	1·832 μ	1·4985
0·917 μ	1·5084	2·200 μ	1·4944

X. Wasser (12°)		XI. Schwefelkohlenstoff (15°)	
λ	n	λ	n
0·434 μ	1·3404	0·434 μ	1·6784
0·485 μ	1·3373	0·485 μ	1·6550
0·590 μ	1·3330	0·590 μ	1·6307
0·656 μ	1·3319	0·656 μ	1·6217
0·708 μ	1·3299	0·777 μ	1·6104
0·755 μ	1·3291	0·823 μ	1·6077
0·808 μ	1·3282	0·873 μ	1·6049
0·871 μ	1·3270	0·931 μ	1·6025
0·943 μ	1·3258	0·999 μ	1·6000
1·028 μ	1·3245	1·037 μ	1·5978
1·130 μ	1·3230	1·164 μ	1·5960
1·256 μ	1·3210	1·270 μ	1·5940
		1·396 μ	1·5923
		1·552 μ	1·5905
		1·745 μ	1·5888
		1·998 μ	1·5872

XII. Xylol (14°)		XIII. Benzol (12°)	
λ	n	λ	n
0·434 μ	1·5170	0·434 μ	1·5281
0·485 μ	1·5075	0.485 μ	1·5271
0·590 μ	1·4965	0·590 μ	1·5054
0·656 μ	1·4922	0·656 μ	1·5008
0·823 μ	1·4857	0·810 μ	1·4938
0·878 μ	1·4845	0·864 μ	1·4922
0·940 μ	1·4834	0·926 μ	1·4907
1·012 μ	1·4822	0·997 μ	1·4896
1·096 μ	1·4808	1·080 μ	1·4882
1·195 μ	1·4795	1·178 μ	1·4870
1·316 μ	1·4784	1·197 μ	1·4861
1·461 μ	1·4775	1·439 μ	1·4849
1·645 μ	1·4768	1·621 μ	1·4840
1·881 μ	1·4760	1·850 μ	1·4832

V. Quarz (ordentlicher Strahl).			
λ	n	λ	n
0·434 μ	1·5588	1·067 μ	1·5342
0·485 μ	1·5499	1·174 μ	1·5325
0·590 μ	1·5442	1·305 μ	1·5310
0·656 μ	1·5419	1·468 μ	1·5287
0·839 μ	1·5376	1·679 μ	1·5357
0·904 μ	1·5364	1·957 μ	1·5216
0·979 μ	1·5353	2·348 μ	1·5160

chon in dieser Arbeit bestimmte RUBENS auch die Dispersionscurve für ısalz, bei welchem er bis zu λ = 5·746 μ kam, und für Flussspath, bei er λ = 3·332 μ erreichte. Ausführlicher, und bis zu viel grösseren Wellen- n untersuchten RUBENS und SNOW[1]) Steinsalz, Sylvin und Flussspath nach ben Methode, in einer folgenden Arbeit, bei der sie die Empfindlichkeit

) RUBENS und SNOW, WIED. Ann. 46, pag. 529, 1892.

der Methode wesentlich erhöhten. In einer weiteren Arbeit wendete RUBENS[1]) dann noch die Methode von LANGLEY auf Flussspath an und in einer folgenden[2]) dehnte er diese Methode auch auf das schwere Silicat-Flint, Quarz und Sylvin aus. Die Resultate dieser Messungen sind folgende

Steinsalz.

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0·434 μ	1·5607	0·978 μ	1·5321	1·845 μ	1·5270	4·745	1·5197
0·485 μ	1·5531	1·035 μ	1·5313	2·076 μ	1·5264	5·270	1·5180
0·589 μ	1·5441	1·107 μ	1·5305	2·372 μ	1·5257	5·85	1·5159
0·656 μ	1·5404	1·186 μ	1·5299	2·771 μ	1·5247	6·90	1·5121
0·755 μ	1·5370	1·277 μ	1·5293	3·022 μ	1·5239	7·37	1·5102
0·790 μ	1·5358	1·384 μ	1·5286	3·320 μ	1·5230	7·77	1·5080
0·831 μ	1·5347	1·511 μ	1·5200	3·690 μ	1·5217	8·26	1·5064
0·876 μ	1·5337	1·660 μ	1·5275	4·150 μ	1·5208	8·95	1·5030
0·923 μ	1·5329						

Sylvin.

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0·434 μ	1·5048	0·944 μ	1·4802	1·603 μ	1·4761	3·561 μ	1·4717
0·486 μ	1·4981	1·003 μ	1·4795	1·781 μ	1·4755	4·011 μ	1·4712
0·589 μ	1·4900	1·070 μ	1·4789	2·005 μ	1·4749	4·577 μ	1·4708
0·656 μ	1·4868	1·145 μ	1·4782	2·291 μ	1·4742	5·345 μ	1·4801
0·802 μ	1·4829	1·234 μ	1·4776	2·673 μ	1·4732	6·412 μ	1·4693
0·845 μ	1·4819	1·337 μ	1·4771	3·209 μ	1·4722	8·022 μ	1·4681
0·893 μ	1·4809	1·458 μ	1·4766				

Flussspath.

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
0·434 μ	1·4398	1·076 μ	1·4286	2·303 μ	1·4224	7·36 μ	1·3654
0·485 μ	1·4372	1·152 μ	1·4281	2·689 μ	1·4205	7·64 μ	1·3608
0·589 μ	1·4340	1·240 μ	1·4277	3·225 μ	1·4174	7·86 μ	1·3570
0·656 μ	1·4325	1·345 μ	1·4272	4·035 μ	1·4117	8·13 μ	1·3510
0·807 μ	1·4307	1·466 μ	1·4267	4·62 μ	1·408	8·34 μ	1·3472
0·850 μ	1·4303	1·613 μ	1·4260	5·38 μ	1·403	8·56 μ	1·3432
0·896 μ	1·4299	1·792 μ	1·4250	6·46 μ	1·396	8·73 μ	1·3391
0·950 μ	1·4294	1·981 μ	1·4241	6·90 μ	1·3784	8·95 μ	1·3348
1·009 μ	1·4290	2·019 μ	1·4240	7·14 μ	1·3693		

Quarz.

Die Werthe von *n* bis zur Wellenlänge 2·348 μ sind oben angegeben. Die neu bestimmten weiteren sind:

λ	n	λ	n
2·32 μ	1·5156	3·67 μ	1·4790
2·60 μ	1·5099	3·84 μ	1·4739
2·86 μ	1·5039	4·01 μ	1·4678
3·06 μ	1·4985	4·15 μ	1·4619
3·21 μ	1·4942	4·26 μ	1·4567
3·42 μ	1·4877		

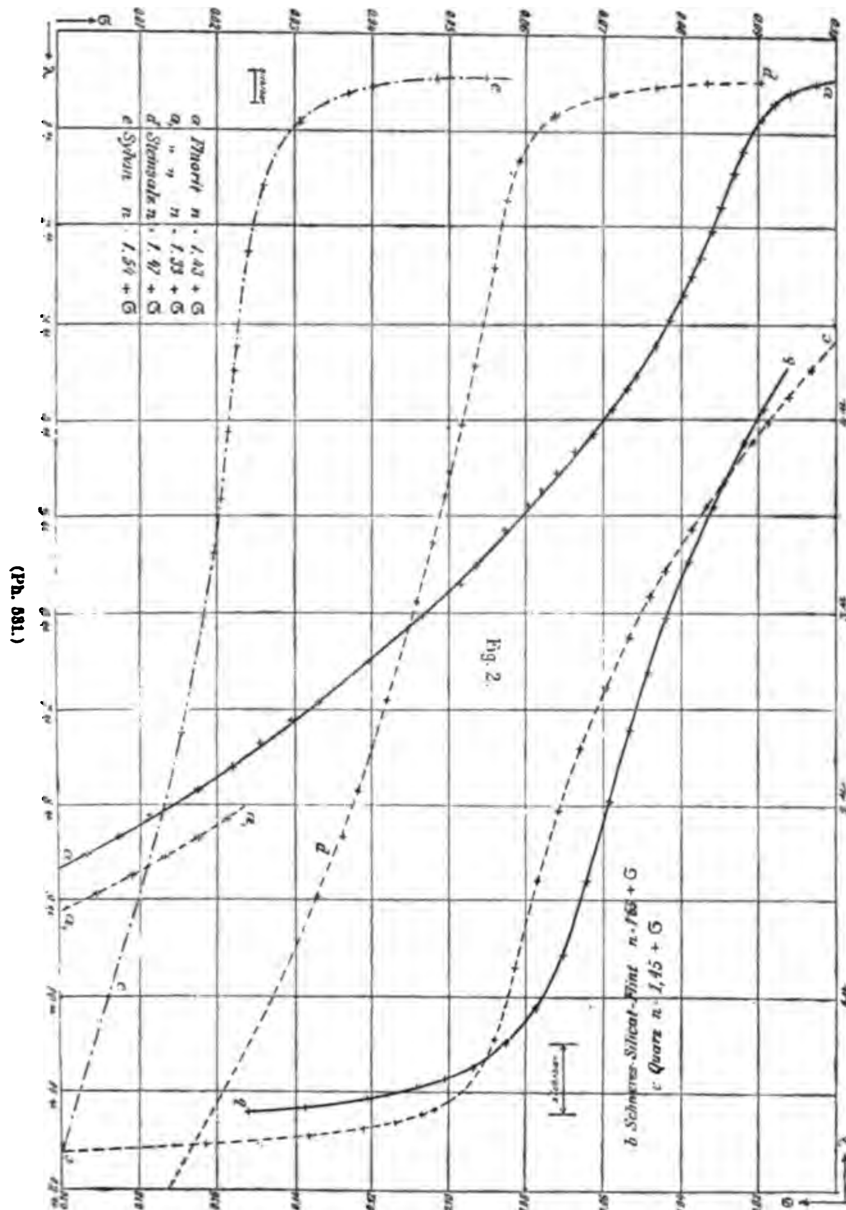
[1]) RUBENS, WIED. Ann. 51, pag. 381. 1894.

[2]) RUBENS, WIED. Ann. 53, pag. 267. 1894.

Schweres Silikat-Flint.

Die Versuche bis $\lambda = 2 \cdot 316$ sind oben unter II angegeben. Die neu bemmten Werthe sind folgende:

λ	n	λ	n
2·02 μ	1·7086	3·24 μ	1·6885
2·40 μ	1·7029	3·56 μ	1·6821
2·71 μ	1·6980	3·83 μ	1·6758
2·98 μ	1·6934	4·12 μ	1·6688



Der Verlauf der Dispersionscurven geht am besten aus Fig. 532 hervor. Von den zur Darstellung der Dispersion aufgestellten Formeln findet RUBENS

die BRIOT'sche resp. KETTELER'sche Formel vorzüglich geeignet, um das ganze Material über Dispersion vom Ultravioletten bis ins Ultrarothe, mehr als 10 Octaven umfassend, darzustellen. Die Formel von KETTELER[1]) ist:

$$n^2 = a^2 + \frac{M_1}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - k\lambda^2,$$

worin a^2, M, λ_1 und k Constanten sind[2]).

Die Werthe der Constanten sind für obige Substanzen folgende:

1) Flussspath.

$k = 0·003287$ $a^2 = 2·03944$ $M_1 = 0·006047$ $\lambda_1^2 = 0·0092207$

2) Schweres Silikat Flint.

$k = 0·0123325$ $a^2 = 2·951102$ $M_1 = 0·0367269$ $\lambda_1^2 = 0·040024$

3) Quarz.

$k = 0·01113$ $a^2 = 2·35681$ $M_1 = 0·010654$ $\lambda_1^2 = 0·010627$

4) Steinsalz.

$k = 0·000858$ $a^2 = 2·3288$ $M_1 = 0·018496$ $\lambda_1^2 = 0·01621$

5) Sylvin.

$k = 0·000525$ $a^2 = 2·1738$ $M_1 = 0·0150$ $\lambda_1^2 = 0·0232$

Indess hat PASCHEN[3]) in jüngster Zeit Einwendungen gegen die Genauigkeit der Messungen von RUBENS erhoben und selbst, ziemlich genau nach der Methode von LANGLEY, die Dispersion des Fluorits bis zur Wellenlänge 9·4291 μ bestimmt. Seine Zahlen weichen etwas von denen von RUBENS ab. Einige seiner beobachteten Werthe sind folgende:

λ	n	λ	n	λ	n	λ	n
1·1786 μ	1·42799	2·9466	1·41823	5·5985	1·39143	8·2505	1·34444
1·5715	1·42607	3·5359	1·41378	6·4825	1·37837	8·8398	1·33079
2·0626	1·42363	4·1252	1·40850	7·0718	1·36806	9·4291	1·31672
2·5537	1·42092	5·0092	1·39902	7·6612	1·35672		

Durch Messungen der Intensität der durch eine Flussspathplatte hindurchgehenden Strahlung findet er, dass bei $\lambda = 7·6\ \mu$ die Absorption schon merklich zu werden anfängt. Daher reicht auch die KETTELER'sche Formel mit 4 Constanten nicht aus[4]), sondern es muss die vollständige Formel

$$n^2 - a^2 = -\frac{M_1}{\lambda_1^2 - \lambda^2} + \frac{M_2}{\lambda^2 - \lambda_2^2}$$

angewendet werden, in welcher die Constanten die Werthe haben:

$a^2 = 6·09104$

$\lambda_1^2 = 125847$ $(\lambda_1 = 35·475\ \mu)$ $M_1 = 5099·15$

$\lambda_2^2 = 0·008884$ $(\lambda_2 = 0·094256\ \mu)$ $M_1 = 0·00612093$.

Auf Grund seiner Messungen über die Flussspathdispersion und der Messungen über Absorption, welche er mit Flussspath, JULIUS mit Steinsalz-Prismen beobachtet hat, corrigirt PASCHEN dann auch[5]) — wohl mit zweifelhafter Berechtigung — die Dispersionscurve des Steinsalzes und findet folgende Resultate:

[1]) KETTELER, WIED. Ann. 30, pag. 299. 1887. 31, pag. 322. 1887.

[2]) Für einen weniger grossen Bereich der Wellenlängen hatte WÜLLNER (WIED. Ann. 23, pag. 306. 1884) gezeigt, dass die HELMHOLTZ'sche Formel mit 3 Constanten gute Werthe giebt. Dasselbe hatte LOMMEL gefunden (WIED. Ann. 30, pag. 472. 1887).

[3]) PASCHEN, WIED. Ann. 53, pag. 301. 1894.

[4]) PASCHEN, WIED. Ann. 53, pag. 820. 1894.

[5]) PASCHEN, WIED. Ann. 53, pag. 340. 1894.

λ	n	λ	n
2·831 μ	1·5250	8·188 μ	1·5061
4·403 μ	1·5210	8·660 μ	1·5032
5·322 μ	1·5174	9·089 μ	1·5012
6·061 μ	1·5147	9·455 μ	1·4993
7·690 μ	1·5086	9·76 μ	1·4974

Nach diesen Messungen kann man daher jetzt mit grosser Sicherheit Ortsbestimmungen im ultrarothen Spectrum bis zu $\lambda = 10\ \mu$ machen, und wenn man ein Steinsalzprisma anwendet, mit ziemlicher Sicherheit noch viel weiter extr apoliren.

IV. Interferenz und Beugung der strahlenden Wärme.

Die Wellennatur der strahlenden Wärme wird bewiesen durch die Interferenzen, die bei ihr unter geeigneten Umständen auftreten. Solche Interferenzen wurden zuerst von FIZEAU und FOUCAULT hervorgebracht[1]). Sie wendeten als Messinstrument ein Alkoholthermometer an und fanden Maxima und Minima der als Wärme sie die Interferenzen hervorbrachten:

1) durch FRESNEL'sche Spiegel,

2) durch doppeltbrechende Krystalle,

3) durch Beugung.

Ihre Versuche wurden bald darauf von SEEBECK[2]) mit dem Luftthermometer wiederholt.

FIZEAU[3]) bestimmte dadurch auch zum ersten Male die Wellenlänge einiger ultrarothen Strahlen.

Sehr ausführlich hat KNOBLAUCH die Interferenz der strahlenden Wärme untersucht. Nachdem er zuerst[4]) die Beugung der Wärmestrahlen durch Stahlschneiden messend verfolgt hatte, brachte er in einer folgenden Arbeit[5]) Interferenzen nach 4 in der Optik bekannten Methoden hervor. Er beobachtete nämlich:

1) Interferenzen durch Gitter.

Die Sonnenstrahlen wurden durch ein Glasgitter gesendet, hinter dem eine Glaslinse stand, die die gebeugten Strahlen auf die Thermosäule warf. Im Mittelbild gab die Thermosäule 2·5° bis 18·5° Ablenkung, je nach der Intensität der Sonnenstrahlen, im ersten schwarzen Streifen gab sie 0°, im nächsten Spectrum 0·6 bis 0·70.

2) Interferenz durch ein Biprisma.

Die hellen Stellen gaben eine Ablenkung von 1·25°, die dunklen von 0·25° an dem mit der Thermosäule verbundenen Galvanometer. Ein konischer Glasstreifen hinter das Prisma gestellt, verschiebt die Interferenzstreifen.

3) Interferenz durch NEWTON'sche Ringe.

Eine Flintglaslinse (planconvex) wurde über ein Planglas gelegt, welches zur Hälfte aus Flintglas, zur Hälfte aus Crownglas besteht, und es wurde zwischen sie Nelkenöl gefüllt, welches schwächer brechend als Flint, stärker brechend als

---

[1]) FIZEAU und FOUCAULT, Compt. rend. 25, pag. 447; POGG. Ann. 73, pag. 462. 1847. Wieder abgedruckt ausführlich in Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 363. 1878.

[2]) SEEBECK, POGG. Ann. 77, pag. 574. 1848.

[3]) FIZEAU, Inst. Nr. 729, pag. 416. 1847.

[4]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 78, pag. 9. 1847.

[5]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 108, pag. 610. 1859.

Crown ist. Die Interferenzfigur giebt in der einen Hälfte Ringe mit schwarzer Mitte, im anderen Fall Ringe mit weisser Mitte. Die Thermosäule giebt im schwarzen Centrum 0·5° Ablenkung, im weissen 3°.

4) Interferenz durch Polarisation.

Zwischen den Polariseur und Analyseur wurden zwei Bergkrystallplatten mit gekreuzten Hauptschnitten, je unter 45° gegen die Axe geschnitten, gebracht. Es ergaben sich abwechselnd kalte und warme Streifen.

Weitere Versuche wurden in einer folgenden Arbeit[1]) ausgeführt. In dieser handelte es sich darum, das thermische Analogon zu den Interferenzfarben, welche ein dünnes Gypsplättchen zwischen Nicols je nach der Stellung derselben zeigt, zu bringen. Die Verschiedenheit der Wärmestrahlen, die aus dem Gypsblättchen austreten, wurde dadurch erkannt und in gewisser Weise numerisch festgestellt, dass man sie nach der Interferenz durch ein rothes, ein gelbes und ein blaues Glas gehen liess und ermittelte, wie viel durch jedes dieser Gläser hindurchging. So lange keine Interferenzen erzeugt waren, gingen von 100 Wärmeeinheiten der Sonnenstrahlen, die auf das System auffielen, durch

rothes Glas 30·0, gelbes Glas 45·0, blaues Glas 24·5.

Wurden nun Gypsblättchen von solchen Dicken, dass sie $\frac{1}{4}$ bis $\frac{10}{4}$ Wellenlänge (gelb) Gangunterschied gaben, zwischen die Nicols gebracht, so gingen von 100 auffallenden Strahlen nur hindurch, wenn die Nicols $\parallel$ oder $\perp$ standen:

Dicke des Gypsblättchens	$\delta = \frac{1}{4}\lambda$		$\frac{2}{4}$		$\frac{3}{4}$		$\frac{4}{4}$		$\frac{5}{4}$		$\frac{6}{4}$		$\frac{7}{4}$		$\frac{8}{4}$		$\frac{9}{4}$		$\frac{10}{4}$	
Nicols =	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$	$\perp$
rothes Glas	41·7	17·3	40·0	20·0	39·5	20·5	20·0	40·0	26·5	33·5	28·5	31·5	30·0	35·0	25·0	30·0	34	25	33	26·7
blaues Glas	58·5	31·5	57·3	32·7	54·5	34·5	30·0	60·0	45·0	45·0	50·4	39·6	46·2	50·6	39·4	43·8	45	45	45	45
gelbes Glas	22·0	27·0	22·5	26·5	24·5	25·9	15·6	33·4	36·7	36·7	33·3	15·7	25·5	20·5	28·5	23·5	15·6	33	23	26

Aehnliche Versuche wurden mit Glimmerblättchen ausgeführt. Diese sowie die an Gyps ermittelten Resultate lassen sich vollständig — bis auf die fehlende Kenntniss der Wellenlängen — aus der Undulationstheorie ableiten.

Neuere Versuche[2]) über die Beugung von ultrarothen Strahlen durch feine Gitter (Rowland'sche Gitter) haben gezeigt, dass die gewöhnliche Beugungstheorie nicht ohne Weiteres in diesem Gebiet ausreicht. Die ultrarothen Strahlen, wenigstens diejenigen, die man noch mit dem Bolometer nachweisen kann, haben Wellenlängen, welche mit der Gitterbreite schon nicht blos vergleichbar sind, sondern sogar nur wenig von diesen abweichen, und für diese ist die Theorie der Wellenfortpflanzung noch nicht mit Strenge entwickelt. Hier hat die Theorie eine neue Aufgabe vor sich.

V. Polarisation und Doppelbrechung.

a) Polarisation durch Reflexion.

Dass Wärmestrahlen, wenn sie unter dem Polarisationswinkel auf reflektirende Flächen fallen, polarisirt reflektirt werden, zeigte zunächst Berard[3]), dann aus-

1) Knoblauch, Pogg. Ann. 131, pag. 1. 1867.

2) Paschn, Wid. Ann. 48, pag. 272. 1893. — du Bois und Rubens, Wied. Ann. 49, pag. 622. 1893.

3) Berard, Gilb. Ann. 46. 1814.

führlich KNOBLAUCH[1]), der Sonnenstrahlen von einer schwarzen Glasfläche reflektiren und dann durch ein Nicol gehen liess. Wurde die Polarisationsebene des Nicols der Reflexionsebene parallel gestellt, so gab die Thermosäule die Intensität J der überhaupt reflektirten Strahlen. Wurde der Nicol senkrecht dazu gestellt, so gingen nur die unpolarisirten Strahlen hindurch, deren Intensität U war. Die Differenz $J - U$ gab die Intensität der durch Reflexion polarisirten Strahlen. So ergaben sich für verschiedene Einfallswinkel folgende Werthe von $\frac{J - U}{J}$:

Einfalls-winkel	$\frac{J-M}{J}$	Einfalls-winkel	$\frac{J-M}{J}$
20°	0·000	55°	0·741
25°	0·111	60°	0·444
30°	0·406	65°	0·305
35°	0·666	70°	0·284
40°	0·666	75°	0·250
45°	0·692	80°	0·188
50°	0·602		

Das Maximum der Polarisation ergab sich also bei dem Einfallswinkel 55°. Weitere Versuche über die Reflexion von polarisirtem Licht sind in dem Abschnitt II (Reflexion) angegeben. Auch die von Wolken reflektirte Wärme des Sonnenlichts zeigt dieselbe Polarisation, wie die der leuchtenden Strahlen[2]).

b) Polarisation durch Brechung.

Auch durch einfache Brechung werden Wärmestrahlen polarisirt, wie Lichtstrahlen. Dies zeigten zuerst FORBES[3]) und MELLONI[4]), später KNOBLAUCH[5]), der Sonnenstrahlen durch einen Glassatz und dann durch einen Nicol gehen liess und nachwies, dass die Polarisationsebene bei den gebrochenen Strahlen senkrecht steht zu der bei reflektirten Strahlen. Es ergab sich die Intensität des durch Brechung polarisirten Lichts B, dividirt durch die Intensität des gesammten gebrochenen Lichts J bei einigen Einfallswinkeln und verschiedenen Glassätzen folgendermaassen:

Einfallswinkel i	$\frac{B}{J}$ bei einem Glassatz von 3 Platten	6 Platten	9 Platten	12 Platten
0°	0·000	0·000	0·000	0·000
20°	0·096	0·164	0·300	0·438
40°	0·216	0·525	0·637	0·700
60°	0·362	0·809	0·964	1·000

Man sieht daraus, dass bei 12 Glasplatten und einem Einfallswinkel von 60° alles gebrochene Licht polarisirt ist.

Dass der Durchgang der Wärmestrahlen durch Glasplatten in Bezug auf den Grad der Polarisation und in Bezug auf die Intensität den FRESNEL'schen Gesetzen

[1]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 74, pag. 161. 1847.
[2]) WARTMANN, Ann. chim. phys. (3) 34. 1851.
[3]) FORBES, POGG. Ann. 36. 1835.
[4]) MELLONI, Ann. chim. phys. (2) 65. 1837.
[5]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 74, pag. 170. 1847.

folgt, ist ausführlich von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1]), dann von MAGNUS[2]) und KNOBLAUCH[3]) gezeigt worden.

Sehr vollkommene Polarisation erhält man durch Steinsalzsäulen, wie DESAINS[4]) gezeigt hat, der auch für diese die FRESNEL'schen Formeln bestätigt fand.

c) Polarisation durch Doppelbrechung.

Die Doppelbrechung der Wärmestrahlen durch Krystalle und die dadurch entstehende Polarisation beobachtete KNOBLAUCH[5]) 1847 an einem Kalkspath von 2·05 *cm* Dicke, nachdem schon vorher FORBES[6]) theilweise Polarisation, aber ohne Doppelbrechung beim Durchgang der Wärmestrahlen durch Turmalin entdeckt hatte. MELLONI[7]) führte die FORBES'sche Beobachtung darauf zurück, dass der Turmalin von den Wärmestrahlen nicht den ordentlichen Strahl ganz absorbirt, wie bei Lichtstrahlen, so dass das austretende Licht nur theilweise polarisirt ist. KNOBLAUCH gelang es zuerst, die beiden gebrochenen Strahlenbündel zu trennen, und er konnte zeigen, dass der ordentliche Strahl im Hauptschnitt lag, der ausserordentliche aus ihm heraustrat und dass die Gesetze für die Doppelbrechung des Lichtes ganz ebenso für die der Wärme gelten. Derartige Beobachtungen mit demselben Resultat wurden dann auch von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[8]) angestellt.

Die Erscheinungen, welche dünne Platten von Krystallen zwischen Nicols zeigen, ergaben sich für die Wärme ebenso wie für das Licht. FORBES[9]) brachte ein Glimmerblättchen zwischen die gekreuzten Nicols, das der optischen Axenebene parallel geschnitten worden und zeigte, dass, wenn das Blättchen gedreht wird, die Wirkung auf die Thermosäule von einem Minimum zu einem Maximum zunimmt, um dann wieder abzunehmen. Das Maximum trat ein, wenn die Elasticitätsaxen des Glimmer 45° mit den Hauptschnitten des Nicols bildeten. Dieselben Erscheinungen wurden von KNOBLAUCH zur Untersuchung der Interferenz der Wärmestrahlen ausführlich benutzt. (S. Interferenz).

d) Polarisation des ausgestrahlten Lichts.

Im Jahre 1850 machten DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[10]) die Entdeckung, dass die Wärmestrahlen, welche von einer erhitzten, aber nicht glühenden Platinspirale (330—360°) ausgesandt wurden, zum Theil polarisirt waren, und zwar diejenigen Strahlen, welche schief gegen die Oberfläche ausgestrahlt wurden. Dasselbe fanden sie auch bei Eisen. Sie zeigten weiter[11]), dass auch Lichtstrahlen welche von glühendem Platin unter den Winkeln 70°, 60°, 50° ausgestrahlt wurden, 0·45, 0·32, 0·265 Procent von polarisirtem Licht enthalten. Sie fanden diese Resultate stets bei blankem Platin, aber auch bei platinirtem Platin, dagegen nicht bei mit Russ bedecktem Platin. Eine Erklärung für den Grund dieser

---

1) DE LA PROVOSTAY und DSANS, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 159. 1850.
2) MAGNUS, POGG. Ann. 127, pag. 600. 1866; 134, pag. 45. 1868.
3) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 128, pag. 161. 1866; 146, pag. 321. 1872.
4) DESAINS, Compt. rend. 66, pag. 1246. 1868; POGG. Ann. 134, pag. 472. 1868.
5) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 74, pag. 177. 1847.
6) FORBS, POGG. Ann. 35. 1835; 45. 1838.
7) MELLONI, POGG. Ann. 39. 1836.
8) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Compt. rend. 29, pag. 121. 1849.
9) FORBES, POGG. Ann. 45. 1838.
10) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 28, pag. 252. 1850.
11) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 112. 1851.

larisation gaben sie nicht. Diese gab erst MAGNUS[1]), welcher zeigte, dass llständig platinirtes Platin keine polarisirten Strahlen ausstrahle. Die Ursache r Polarisation liegt nach MAGNUS darin, dass die ausgestrahlten Strahlen nicht s von der Oberfläche herrühren, sondern auch aus dem Innern des glühenden rpers kommen und dass diese beim Austreten aus der Oberfläche gebrochen d dadurch polarisirt werden. MAGNUS hat diese Erscheinung, mit einem sonders dazu eingerichteten Apparat, sorgfältig an einer Reihe von ausstrahlenden ichen, die auf 100° gehalten waren, untersucht, indem er mittelst der Thermole feststellte, wie viel Procent von den unter 35° gegen die Fläche ausstrahlten Strahlen polarisirt waren. So ergaben sich folgende Werthe:

Verzinntes Blech	27·6 %
Kupfer	22·4 %
Aluminium	28·5 %
Quecksilber	32·0 %
Glas	10·4 %
Schwarzes Glas	12·4 %
Rüböl	5·64 %
Geschmolzenes Colophonium	7·26 %
Geschmolzenes Wachs	7·3 %
Glycerin	5·61 %
Paraffin	6·0 %

Uebrigens folgt diese Erscheinung, wie KIRCHHOFF[2]) gezeigt hat, nothwendig us seinem Gesetz der Gleichheit von Emission und Absorption.

Auf die Untersuchung über die Polarisation von ultrarothen Strahlen beim Durchgang durch Drahtgitter, eine Untersuchung, die durch die bekannten Verache von HERTZ angeregt ist, kann hier nur hingewiesen werden[3]). Auch hier at die Theorie neue Aufgaben zu lösen.

VI. Drehung der Polarisationsebene.

a) Natürliche Drehung.

α) Quarz.

Die Drehung der Polarisationsebene im Quarz für ultrarothe Strahlen wurde von DESAINS[4]) qualitativ und quantitativ mit der Thermosäule untersucht, indem er durch ein Flintglasprisma ein Spectrum entwarf und durch Nicols die Strahlen polarisirte und analysirte. Er fand, dass die Drehung sehr stark abnahm mit zunehmender Wellenlänge. Es ergab sich nämlich für Strahlen, welche in Bezug auf das äusserste Roth symmetrisch lagen zum

	Gelb	Grüngelb	Blaugrün	Blau	Blauviolett	Violett
Drehung für 1 *mm* Quarzdicke	6·8°	6·0°	2·9°	2·08°	1·0°	0·33°.

Die Drehung für Violett ist danach 132 mal stärker als für diejenigen ultrarothen Strahlen, welche zum sichtbaren Violett symmetrisch liegen.

Nach einer ganz anderen Methode hat HUSSELL[5]) die Drehung untersucht. Er brachte nämlich ein FRESNEL'sches Triprisma zwischen 2 Nicols. Bei Sonnen-

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 127, pag. 600. 1866; 128, pag. 161. 1866.

[2]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 109, pag. 275. 1860.

[3]) DU BOIS und RUBENS, WIED. Ann. 49, pag. 593. 1893.

[4]) DESAINS, Compt. rend. 62, pag. 1277. 1866; POGG. Ann. 138, pag. 487. 1866; Compt. rend. 84, pag. 1056. 1877.

[5]) HUSSELL, WIED. Ann. 43, pag. 498. 1891.

licht zeigte sich, wenn man zwischen Analysator und Auge ein Prisma stellt, das Spectrum durchzogen von dunklen, hyperbelförmigen Streifen, deren Abstand um so kleiner ist, je kleiner die Wellenlänge ist. Der Abstand zweier Streifen misst direkt die Grösse der Drehung für 1 *mm* Quarzdicke. Das Bild mit den Streifen wurde auf phosphorographischem Wege (s. Wärmespectrum) photographirt. So fand HUSSELL die Drehung ρ_0 für die Wellenlänge

$\lambda =$	0·7604 μ	0·8220 μ	0·8489 μ	0·8990 μ	0·9332 μ	1·0054 μ
$\rho_0 =$	12·6680	10·939	10·167	9·167	8·467	7·233

Aus den Zahlen sieht man, dass DESAINS viel weiter ins Ultrarothe hinaus gekommen ist.

β) Flüssigkeit.

DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1]) fanden auch für die ultrarothen Strahlen Drehung in Terpentinöl und in Zuckerlösungen. Genauere Zahlenwerthe fehlen.

b) Elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene.

Bald nach FARADAY's Entdeckung der Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld suchte WARTMANN[2]) dieselbe Erscheinung auch für Wärmestrahlen nachzuweisen. Er brachte ein Steinsalzprisma zwischen die Pole eines Magnets, liess Wärmestrahlen von einer LOCATELLI'schen Lampe durch eine Glimmersäule polarisiren, durch das Steinsalzprisma hindurchgehen, durch eine zweite Glimmersäule analysiren und auf die Thermosäule fallen. Bei Erregung des Magneten änderte sich die Ablenkung der Galvanometernadel. RUHMKORFF[3]) wiederholte diesen Versuch. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[4]) vervollkommneten ihn dadurch, dass sie Sonnenlicht und Nicol'sche Prismen anwendeten und erhielten sehr unzweideutige Resultate.

Eine ausführliche Untersuchung über diese Erscheinung hat GRUNMACH[5]) angestellt. Er benutzte ebenfalls Sonnenlicht, Nicol'sche Prismen und eine Thermosäule von Wismuth und Antimon. Seine Resultate sind in folgenden Zahlen niedergelegt, wobei D die Grösse der Drehung der Polarisationsebene, M die Stärke der magnetisirenden Kraft ist (in Scalentheilen ausgedrückt), die auf die Substanz wirkt. $\frac{D}{M}$ muss constant sein, l ist die Länge der durchstrahlten Schicht.

1) Leichtes Flintglas, $l = 117$ *mm*

D	M	$\frac{D}{M}$
4·3	36	0·119
11·4	118	0·096
23·7	214	0·111

2) Schweres Flintglas

D	M	$\frac{D}{M}$
$l = 42$ *mm*		
13·7	166	0·083
17·3	211	0·078
$l = 52$ *mm*		
20·9	228	0·092

3) Schweres Flintglas	4) Schweres Flintglas	5) Spiegelglasplatte
$l = 42$ *mm*	$l = 158$ *mm*	$l = 24$ *mm*
$\frac{D}{M} = 0·795$	$\frac{D}{M} = 0·134$	$\frac{D}{M} = 0·038$

---

1) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 267; POGG. Ann. 82, pag. 114. 1850.

2) WARTMANN, Compt. rend. 22, pag. 745. 1846; POGG. Ann. 71, pag. 573. 1847.

3) RUHMKORFF, Bull. de Brux. 14, pag. 188. 1846.

4) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 27, pag. 252. 1849.

5) GRUNMACH, WIED. Ann. 14, pag. 85. 1881.

6) Schwefelkohlenstoff

$l = 205\ mm$

D	M	$\frac{D}{M}$
9·9	70	0·141
14·8	102	0·145
17·3	128	0·135
30·05	206	0·146
35·12	237	0·153

7) Terpentinöl
$l = 205\ mm$
$\frac{D}{M} = 0·044$

8) Wasser
$l = 205\ mm$
$\frac{D}{M} = 0·026$

9) Alkohol
$l = 205\ mm$
$\frac{D}{M} = 0·015$

VII. Emission, Absorption, Diathermansie.

a) Allgemeines. — Theorie.

Die verschiedenen Körper strahlen bei derselben Temperatur pro Quadratcentimeter verschiedene Wärmemengen aus gegen einen auf einer niedrigeren Temperatur gehaltenen Körper. Man bezeichnet die gesammte von der Flächeneinheit eines Körpers bei einer bestimmten Temperatur gegen einen ihn umschliessenden Körper, der die absolute Temperatur 0° hat (— 273°) ausgestrahlte Wärmemenge als das Emissionsvermögen des Körpers bei dieser Temperatur. Da wir die Temperatur — 273° nicht herstellen können, so sind auch die absoluten Emissionsvermögen der Körper nicht direkt zu beobachten. Wohl aber kann man, indem man von verschiedenen Körpern unter gleichen Umständen [bei derselben Temperatur und gegen denselben Körper (Messinstrument)] die Wärmestrahlen lässt, das relative Emissionsvermögen der Körper (für die betreffende Temperatur) bestimmen. Wenn weiter das Gesetz genau bekannt wäre, nach dem die Wärmestrahlung sich mit der Temperatur ändert (s. w. u. Gesetz der Wärmestrahlung), so könnte man auch das absolute Emissionsvermögen der Körper, bestimmen, d. h. diejenige Wärmemenge, welche der betreffende Körper wenn er auf — 272° gehalten wird, gegen den leeren Raum (— 273°) ausstrahlt.

Wenn Wärmestrahlen auf einen Körper fallen, der dieselben nicht oder nur sehr wenig reflektirt, so dringen sie ganz oder zum grössten Theil in den Körper ein. Dabei wird nur ein Theil von ihnen absorbirt, der übrige Theil wird durchgelassen. Man bezeichnet das Verhältniss der absorbirten Wärmemenge zur auffallenden (in Procenten ausgedrückt) als die Absorption A des Körpers, das Verhältniss der durchgelassenen Wärmemenge zur auffallenden, als die Diathermansie D des Körpers. Es ist daher

$$A + D = 100.$$

Die Absorption sowohl, wie die Diathermansie hängen ab von der Dicke des Körpers und zwar ist nach den bekannten Absorptionsgesetzen[1]) für einen homogenen Körper, wenn x die Dicke desselben ist

$$A = e^{-kx},$$

o k der Absorptionscoëfficient ist.

Die Emission eines Körpers und die Absorption stehen nun in einem engen Zusammenhang, den auf Grund ihrer Experimente bereits DE LA PROVOSTAYE und

[1]) BIOT, POGG. Ann. 38, pag. 35. 1836.

DESAINS[1]) aussprachen, der auch von STEWART[2]) bei seinen Versuchen gefunden wurde, der aber in aller Strenge erst von KIRCHHOFF bewiesen wurde.

KIRCHHOFF[3]) hat nämlich den Satz bewiesen, dass das Verhältniss zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur dasselbe ist. Dabei ist unter Emissionsvermögen die Intensität der ausgesendeten Strahlen einer Gattung verstanden und das Absorptionsvermögen bezieht sich auf Strahlen derselben Gattung.

Es sei ein Körper C vorhanden, beliebiger Art, der durch eine Oeffnung 1 einem Schirm S_1 und durch eine Oeffnung 2 einem Schirm S_2 ein Strahlenbündel sendet. Von diesem betrachte man den Theil, dessen Wellenlänge zwischen λ und $d\lambda$ liege und zerlege sie in 2 rechtwinklig polarisirte Componenten nach a und b. Die Intensität der nach a polarisirten Strahlen sei $Ed\lambda$. Dann heisst E das Emissionsvermögen des Körpers (für diese Strahlen).

Umgekehrt falle auf den Körper durch 2 und 1 ein Strahlenbündel von der Wellenlänge λ, nach a polarisirt. Von diesem absorbirt der Körper einen Theil, einen andern reflektirt er, einen dritten lässt er durch. Das Verhältniss der Intensität der absorbirten Strahlen zu den auffallenden sei A und heisse das Absorptionsvermögen des Körpers. E und A hängen ab

1) von der Natur des Körpers C,
2) von der Temperatur T des Körpers C,
3) von der Lage und Gestalt von 1 und 2,
4) von der Wellenlänge λ,
5) von der Richtung der Ebene a.

Es wird nun bewiesen, dass $\frac{E}{A}$ nicht abhängig ist von der Natur des Körpers (1) und nicht abhängig ist von der Richtung von a. Die Abhängigkeit von den Oeffnungen 1 und 2 lässt sich leicht bestimmen, so dass $\frac{E}{A}$ nur abhängig ist von T und λ. Die Abhängigkeit von 1 und 2 ist folgende. Es seien w_1 und w_2 die Projectionen der Oeffnungen auf Ebenen, die senkrecht auf der Axe des betrachteten Strahlenbündels stehen, und es sei s die Entfernung der beiden Oeffnungen, dann ist, wenn e das Emissionsvermögen eines absolut schwarzen Körpers ist

$$e = J\frac{w_1 w_2}{s^2},$$

wo J nur eine Function von T und λ ist.

Es ist nun für alle Körper $\frac{E}{A} = e$, so dass

$$\frac{E}{A} = f(T\lambda).$$

Die Function $f(T\lambda)$ ist für alle Körper dieselbe, also vermuthlich eine sehr einfache Function (s. weiter unten). Zeigt daher das Spectrum eines glühenden Körpers Sprünge, stark hervorstehende Maxima und Minima, so muss derselbe Körper bei derselben Temperatur in der Absorptionscurve stark hervortretende Maxima und Minima zeigen, sodass $\frac{E}{A}$ für ihn bei derselben Temperatur und Wellenlänge denselben Werth hat, wie für einen schwarzen Körper.

---

[1]) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Compt. rend. 37, pag. 168; POGG. Ann. 90, pag. 623. 1853; Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 431. 1853.

[2]) STWEART, Proc. Edinb. Soc. 1857—58. pag. 195.

[3]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 109, pag. 275. 1860

Aus demselben Satz folgt, dass wenn ein Körper von Strahlen einer Polarisationsrichtung mehr absorbirt, als von denen einer anderen, er in demselben Verhältniss Strahlen von der ersten Polarisationsrichtung mehr aussendet als von denen der zweiten. Daher muss ein glühender, undurchsichtiger Körper mit glatter Oberfläche in Richtungen, die schief zu dieser Oberfläche sind, Licht aussenden, das theilweise polarisirt ist, und zwar senkrecht zu der Ebene, die durch den Strahl und die Normale der Oberfläche gelegt ist; denn von einfallenden Strahlen, die senkrecht zur Einfallsebene polarisirt sind, reflektirt der Körper weniger, absorbirt also mehr, als von Strahlen, deren Polarisationsebene die Einfallsebene ist (s. oben pag. 170).

Versuche, das KIRCHHOFF'sche Gesetz, auf einfachere Grundlage zurückzuführen, liegen vor von TAIT[1]) und LECHER[2]). Einen einfachen Vorlesungsversuch zum Beweis der Gleichheit von Emissions- und Absorptionsvermögen hat DORN[3]) angegeben. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[4]) nahmen die Priorität gegen KIRCHHOFF in Anspruch.

Indess bedarf der KIRCHHOFF'sche Satz, dass das Verhältniss des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für alle Körper nur eine (für alle gleiche) Function von Temperatur und Wellenlänge ist, noch einer Ergänzung. CLAUSIUS hat nämlich gezeigt[5]), dass dieses Verhältniss abhängen muss von der Natur des Mediums, in welchem der betreffende Körper sich befindet. Wäre das nicht der Fall, so würde der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ungültig sein, indem man durch Concentration der Strahlen, die von einem Körper ausgehen, einen anderen Körper auf höhere Temperatur bringen könnte, als sie der strahlende Körper besitzt. Bezeichnen e_a und e_b die Emissionsvermögen zweier vollkommen schwarzer Körper, bei derselben Temperatur T und für dieselbe Wellenlänge λ, welche sich in 2 verschiedenen Medien befinden, deren optische Brechungsindices n_a und n_b sind, so muss

$$e_a : e_b = n_a^2 : n_b^2$$

sein. Statt des Emissionsvermögens eines schwarzen Körpers, kann man das Verhältniss des Emissionsvermögens E eines beliebigen Körpers zu seinem Absorptionsvermögen A in diese Gleichung eintragen und erhält also

$$\left(\frac{E}{A}\right)_a : \left(\frac{E}{A}\right)_b = n_a^2 : n_b^2.$$

Dieses merkwürdige Resultat von CLAUSIUS hat QUINTUS ICILIUS[6]) durch den Versuch bestätigt. Er liess eine berusste Fläche von 100° einerseits in einer Atmosphäre von Wasserstoff, welcher den Brechungsexponenten 1·000138 hat, andererseits in einer Atmosphäre von Kohlensäure, welche den Brechungsexponenten 1·000449 hat, strahlen und fand die Wirkung auf die Thermosäule stets stärker bei der Kohlensäureumgebung, als bei der Wasserstoffumgebung. Das Verhältniss der Emission in Kohlensäure zu der in Wasserstoff ergab sich zu

1·000595,

während das Verhältniss des Quadrats der Brechungsexponenten

1·000310

---

1) TAIT, Proc. R. Soc. Edinburg 1882/83, pag. 531.

2) LECHER, WIED. Ann. 17, pag. 477. 1882.

3) DORN, WIED. Ann. 26, pag. 331. 1885.

4) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 5. 1862.

5) CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie Bd. I, pag. 314. POGG. Ann. 121, pag. 1. 1864.

6) QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. 127, pag. 30. 1866.

ist. Es wäre eine wichtige Aufgabe, wenn derartige Beobachtungen mit den jetzt bedeutend verfeinerten Hilfsmitteln und bei der genaueren Kenntniss des Verhaltens einer Anzahl von Stoffen für ultrarothe Strahlen neuerdings angestellt würden.

Interessante Betrachtungen über die Strahlung in ihrer Beziehung zum zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie hat W. WIEN[1]) angestellt. Er kommt dabei zu dem Resultat, dass in der Strahlung eines festen Körpers durchaus nicht Wellen jeder beliebigen Länge vorhanden sein können, sondern dass sehr lange Wellen nur verschwindende Intensität haben können. Unter sehr langen Wellen versteht er solche, welche durch ein Drahtgitter, wie es etwa HERTZ bei seinen Versuchen gebraucht hat, vollkommen zurückgeworfen werden.

b) Emissionsvermögen der Körper.

α) Erste Versuche.

Das verschiedene Emissionsvermögen der Körper wurde zuerst in exakter Weise von LESLIE[2]) bestimmt. Er überzog die 4 Seiten des nach ihm als LESLIE'scher Würfel bezeichneten Würfels mit den verschiedenen Substanzen, deren Emissionsvermögen mit einander verglichen werden sollte. Er füllte den Würfel mit kochendem Wasser und betrachtete die Temperaturerhöhungen, die ein in den Brennpunkt eines Hohlspiegels gestelltes Differentialluftthermometer durch die Ausstrahlung erfuhr. Diese Temperaturerhöhungen waren den Emissionsvermögen proportional. Indem er das Emissionsvermögen des Russes = 100 setzte, fand er so

Russ	100	Graphit	75
Papier	98	Rauhes Blei	45
Harz	96	Quecksilber	20
Siegellack	95	Blankes Blei	19
Crownglas	90	Polirtes Eisen	15
Tusche	88	Zinn	12
Eis	85	Gold	12
Mennige	80	Silber	12
Glimmer	80	Kupfer	12

β) Einfluss der Dicke und Beschaffenheit der strahlenden Schicht.

Dieses Ausstrahlungsvermögen ist aber zunächst von der Dicke der angewandten Schicht abhängig. Dies hatten schon LESLIE und nach ihm DESPRETZ[3]) und BACHE[4]) eingesehen; ausführliche Versuche darüber machte jedoch erst MELLONI[5]). Er füllte den Würfel mit Wasser von 50° und überzog die 4 Seiten mit 4 verschieden dicken Firnisschichten. Die Thermosäule ergab die Ablenkungen bei der

1.	2.	3.	4. Firnissschicht
9·3°	13·9°	17·8°	21·3°.

[1]) W. WIEN, WIED. Ann. 49, pag. 633. 1893; 52, pag. 132. 1894.

[2]) LESLIE, Inquiry into the nature of heat 1804. Frühere Versuche: RICHMANN, Nova Comment. Petropol. Bd. 4; RUMFORD, Phil. Trans. 1804, pag. 77. 178; GILB. Ann. 17, pag. 37—40, 218. 1804.

[3]) DESPRETZ, Ann. chim. phys. (3) 6, pag. 184. 1842.

[4]) BACHE, Sill. Journ. 30, pag. 16. 1843.

[5]) MELLONI, Compt. rend. 20, pag. 575. 1845; POGG. Ann. 52, pag. 580. 1841; 65, pag. 101. 1845.

Weiter bei der

4.	5.	6.	7. Firnissschicht
21·3°	24·5°	27·4°	29·9°

und so ging das weiter, bis 16 Firnissschichten, die zusammen 0·043455 *mm* dick waren, aufgetragen wurden. Erst dann war die Ablenkung der Thermosäule constant = 40·9°. Bei Russ musste er 25—30 gleiche Schichten auftragen, ehe die Ausstrahlung constant wurde. Dagegen zeigten Goldblättchen diese Erscheinung nicht. Die Erklärung dafür ist einfach die, dass die Ausstrahlung nicht bloss von der Oberfläche, sondern auch aus tieferen Schichten stattfindet[1]).

Zweitens zeigte sich das Ausstrahlungsvermögen wesentlich abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche, ob sie rauh oder geritzt, polirt und dergl. ist[2]). Melloni suchte zuerst nachzuweisen, dass das Ritzen nur insofern von Einfluss ist, als es die Härte und Dichtigkeit der Substanz (namentlich bei Metallen) verändert. Diesen Schluss konnte Knoblauch[3]) durch Versuche mit gegossenen und gewalzten Bleiplatten ebenso wie mit Kupferplatten bestätigen. Platten von Achat, Elfenbein, Marmor haben dasselbe Ausstrahlungsvermögen, ob sie polirt oder geritzt sind, weil bei ihnen durch das Ritzen die Dichtigkeit nicht geändert wird. Dagegen zeigte Melloni, dass bei weichem Silber das Ritzen eine Verdichtung, bei hartem eine Auflockerung hervorbringt.

Die aus diesen Resultaten sich ergebenden Vorsichtsmaassregeln im Auge behaltend, fand Melloni[4]) folgende relative Werthe für das Emissionsvermögen

Russ	100	Tusche	85
Bleiweiss	100	Gummilack	72
Hausenblase	91	Metalle	12

Magnus[5]) hat den Einfluss, den das Rauhmachen der Oberfläche von Metallen auf die Emission der Wärme hat, genau beim Platin untersucht.

Die erste Frage war, ob eine glatte Platinfläche und eine durch Bedecken mit Platinschwamm rauh gemachte (welche letztere doppelt so viel Wärme ausstrahlt als die erste), ob diese sich durch die Qualität der ausgesandten Wärmestrahlen unterscheiden oder nur dadurch, dass die mit Platinschwamm bedeckte mehr strahlende Oberfläche hat. Im ersteren Fall müssten von verschiedenen Substanzen, durch die die Strahlen hindurchgehen, procentisch ungleiche Mengen absorbirt werden, im letzteren Fall procentisch gleiche Menge. Die Substanzen, durch welche die Strahlen hindurchgeschickt wurden, waren Platten von Steinsalz, Kalkspath, Bergkrystall, Rauchtopas, Achat, Spiegelglas, Flintglas je 6—7 *mm* dick, ferner rothes, oranges, gelbes, grünes, blaues, violettes Glas, sowie farbloses, glatt und rauh, je 2 *mm* dick. Alle diese Substanzen absorbirten von beiden strahlenden Flächen procentisch gleiche Mengen. Dagegen zeigten Marmorplatten ganz beträchtliche Unterschiede.

Von der auf die Marmorplatten aufgefallenen Wärme gingen hindurch

No.	Dicke der Platte	Vom glatten Platin	Vom platinirten Platin	No.	Dicke der Platte	Vom glatten Platin	Vom platinirten Platin
1.	1·5 *mm*	7·77 %	4·34 %	4.	8·0 *mm*	4·07 %	2·28 %
2.		4·16 %	2·33 %	5.	9·5 *mm*	3·00 %	1·73 %
3.	6·5 *mm*	4·07 %	2·32 %	6.	9·25 *mm*	3·14 %	1·9 %

1) s. Knoblauch, Pogg. Ann. 70, pag. 205, 337; 71, pag. 1. 1847.

2) Leslie, l. c. Melloni, Pogg. Ann. 45, pag. 57. 1830.

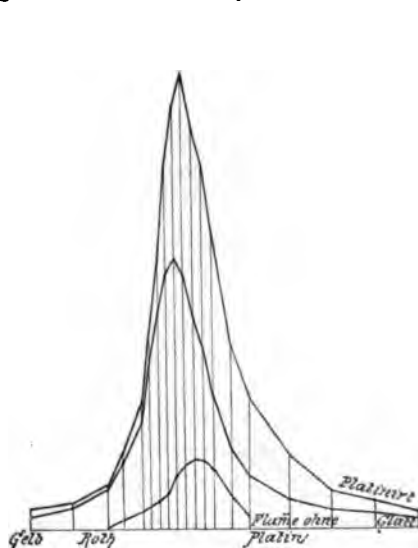
3) Knoblauch, Pogg. Ann. 70, pag. 205, 327; 71, pag. 1. 1847.

4) Melloni, Pogg. Ann. 35, pag. 1. 1827.

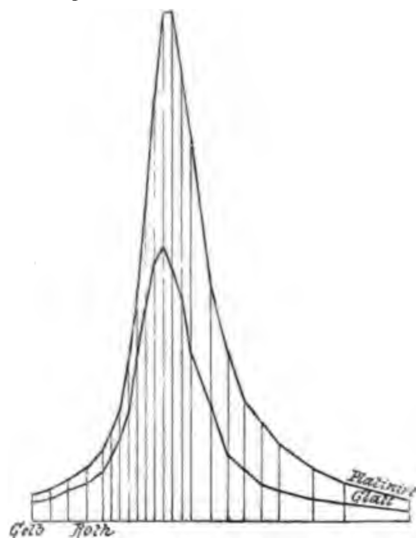
5) Magnus, Pogg. Ann. 124, pag. 471. 1865.

Aehnlich verhielten sich Platten von Copal. Daraus folgt, dass die platinirte Platinplatte entweder andere Wärmefarben aussendet, oder die gleichen Wärmefarben, aber in verschiedenen Intensitäten ausstrahlt.

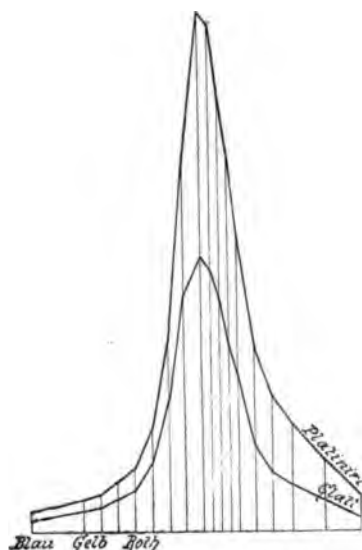
Um dies näher zu untersuchen, wurden die von beiden Platinflächen ausgesandten Strahlen prismatisch durch Steinsalzprismen und Steinsalzlinsen zer-



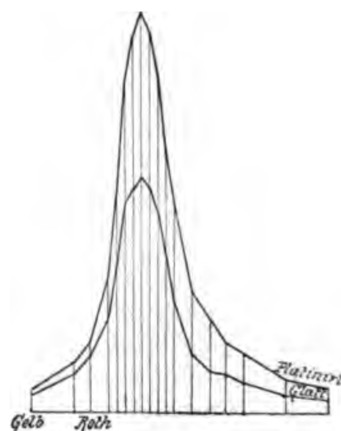
(Ph. 532.)



(Ph. 533.)



(Ph. 534.)



(Ph. (535.

legt. Die erhaltenen Resultate zeigen die Fig. 532, 533, 534, 535. Diese Curven zeigen, dass das Maximum der Erwärmung in den dunklen Theil des Spectrums fällt, und zwar bei allen ziemlich an dieselbe Stelle. Dieses Maximum ist für die platinirte Platte etwa doppelt so gross als für die glatte, während in dem sichtbaren Theil des Spectrums nur eine unbedeutende Vergrösserung der Intensität durch das Platiniren stattfindet. Die Flächenräume, welche die Curven umschliessen, geben die genannte Wärmemenge beider Spectren. Diese ver-

halten sich beim glatten und platinirten Platin wie 10:28, während der Bruchtheil der leuchtenden Strahlen im glatten Platin 0·1, im platinirten 0·068 beträgt. Daraus folgt, dass die grössere Wärmemenge, welche das rauhe (platinirte) Platin bei derselben Temperatur abgiebt, nicht auf einer gleichmässigen Steigerung aller von ihm ausgehenden Wärmefarben beruht, sondern dass es die im Roth und Ultraroth befindlichen Strahlen sind, welche vorzugsweise an Intensität zunehmen.

Die Erklärung von MAGNUS wurde auch von SALM-HORSTMAR[1]) bestätigt, der die Strahlung einer mit kohlensaurem Natron überzogenen Platinplatte untersuchte.

CHRISTIANSEN[2]) führte den Einfluss der Rauhigkeit der Oberfläche auf das Emissionsvermögen darauf zurück, dass auf eine solche Fläche fallende Strahlen zum Theil mehrfach Reflexion und daher mehrfache Absorption erfahren, wonach aus dem KIRCHHOFF'schen Gesetz auch ein erhöhtes Emissionsvermögen einer solchen Fläche folgt.

Den Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Emission suchten MASSON und COURTÉPÉE[3]) genauer zu erforschen. Sie experimentirten auch mit dem LESLIE'schen Würfel und fanden:

1) Fein vertheilte Metalle haben ein grösseres Ausstrahlungsvermögen als gegossene oder gehämmerte.

2) Das Emissionsvermögen der Körper hängt nur von der Cohäsion ihrer Theile, nicht von ihrer Natur ab.

3) Alle Körper würden, auf denselben Grad der Vertheilung zurückgeführt, gleiches Emissionsvermögen zeigen.

Die Sätze 2 und 3, die vielleicht für Metalle Gültigkeit haben, haben sie jedenfalls nicht für andere Stoffe.

γ) Zahlen.

Eine ausführliche Untersuchung über das Emissionsvermögen der Körper stellten DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[4]) an, wobei sie insbesondere die Verschiedenheit der Emission bei Verschiedenheit der Oberfläche besonders berücksichtigten. Sie arbeiteten mit dem LESLIE'schen Würfel und einer Temperatur von 160° und fanden:

Russ	100	Reines Silber gewalzt	2·94
Platin	10·8	„ „ geglättet	2·38
gewalztes Platin	10·74	„ „ (10—12 Stunden auf 120° gehalten)	2·37
polirtes Platin	9·09	Blattgold	4·28
Silber auf Cu niedergeschlagen, matt	5·37	Kupfer	4·9
desgl. Silber geglättet	2·10	„ in Blättchen	5·55

Da die Ausstrahlung des Russes und der Metalle so sehr verschieden ist, verwandten die Verfasser zur Vergleichung indirekte Methoden. Sie liessen z. B. eine Silberfläche durch eine Oeffnung von bestimmter Grösse auf die Thermosäule strahlen und fanden eine Ablenkung von 6·6°. Die Russfläche von derselben Temperatur liessen sie dagegen durch eine Oeffnung strahlen,

1) SALM-HORSTMAR, POGG. Ann. 123, pag. 653. 1864.

2) CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 20, pag. 364. 1884.

3) MASSON und COURTÉPÉE, Compt. rend. 25, pag. 936. 1847; Compt. rend. 27, pag. 352. 1848.

4) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Compt. rend. 22, pag. 825, 1139, 1846; 34, pag. 951. 1852.

die nur der 7·3. Theil der früheren war und erhielten eine Ablenkung von 30·7°. Daraus ergab sich die Emission des Silbers zu der des Russes wie 2·9:100 LESLIE hatte 12, DULONG und PETIT 16 gefunden.

DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1]) bestimmten ferner das Absorptionsvermögen einiger Körper dadurch, dass sie ein Thermometer mit der zu untersuchenden Substanz bedeckten, dann der Strahlung der Wärmequelle aussetzten, wodurch das Quecksilber sich einem bestimmten Endstande näherte, und dass sie durch besondere Versuche die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Nähe dieser Endtemperatur bestimmten. Daraus lässt sich ein relatives Maass für die Absorption finden. Sie erhielten so folgende Resultate für das Absorptionsvermögen (Russ = 100).

Wärmequelle / Namen der Körper	Sonnenwärme	Lampe
Russ	100	100
Bleiweiss . .	19	21
Blattgold . .	13	4
Blattsilber . .	7·5	—
Platinmohr . .		100
Zinnober . .		28·5
Silber als Pulver		21

Die Absorption der Metalle lässt sich so nicht direkt bestimmen. Wenn man aber voraussetzen kann, dass die Metalle die Wärme nicht diffus, sondern nur regelmässig reflektiren und wenn man den Bruchtheil der auffallenden Wärme, der regelmässig reflektirt wird, gemessen hat, so kann man daraus das Absorptionsvermögen der Metalle finden. Bezeichnet J die Menge der auffallenden, r die reflektirte, a die absorbirte Menge, so muss

$$r + a = J$$

$$\text{oder } A = 100\left(1 - \frac{r}{J}\right) \text{ sein.}$$

Aus ihren Versuchen über das Reflexionsvermögen der Metalle[2]) fanden sie so folgende Werthe für das

Absorptionsvermögen polirter Metalle für Wärme von verschiedenen Quellen.

Metall	Sonnenwärme	Moderateur-Lampe	Locatelli-Lampe	ClNa-Weingeist-Lampe	Kupferstab von 400°
Stahl	42	34	17·5	12	—
Spiegelmetall . . .	34	30	14·5	—	—
Platin	39	30	17	14	10·5
Zink	—	32	19	—	—
Zinn	—	32	15	—	—
Messing	—	16	7	6	5·5
Gold	13	—	4·5	—	4·5
Plattirtes Silber, sehr glänzend . . .	8	3·5	2·5	—	—

[1]) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 431. 1856.

[2]) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. (3) 30, pag. 276. 1888; POGG. Ann. Ergzbd. III, pag. 429. 1850.

MAGNUS[1]) fand folgende Verhältnisse des Emissionsvermögens von .örpern, die auf 120° erhitzt waren.

eschwärzte Silberplatte . . .	100	Sylvinplatte 3 *mm* dick . . .	17
lasplatte 2 *mm* dick	64	Steinsalzplatte 3 *mm* dick . .	13
lussspathplatte 10 *mm* dick .	45·5	Silberplatte 1 *mm* dick, polirt .	8·7

ROSSETTI[2]) bestimmte mittelst der Thermosäule das Emissionsvermögen)n folgenden Körpern, die durch einen Bunsenbrenner auf 700—800° erhitzt waren.

upfer mit Russ bedeckt . . .	100	Platin	35
upfer	94·3	Magnesiumoxychlorid	58
isen	88·2		

Offenbar wirkte die mit Russ bedeckte Kupferplatte nicht wie Russ, sondern ahezu wie Kupfer.

TYNDALL[3]) brachte fein vertheiltes Pulver auf die Würfelflächen und erhielt)lgende Resultate für das Emissionsvermögen, bezogen auf Russ = 100.

uss	100	Schwefelcalcium	84·6
)dkupfer	97·6	Antimonoxysulfid	83·9
:hwefeleisen	97·2	Kohlensaurer Kalk	83·6
isenoxydoxydul	96·8	Dreifach Schwefelantimon . . .	82·6
.nkoxydhydrat	95·7	Flussspath	81·5
:hwefelkupfer	94·0	Chlorsilber (schwarz)	70·0
isenoxyd	93·3	Chlorbarium	69·5
ohlensaures Zink	92·5	Chlorcadmium	67·2
:hwefelsaurer Kalk	92·5	Chlorblei	66·0
obaltoxyd	91·4	Jodblei	56·3
upferchlorür	91·1	Schwefelquecksilber	55·5
:hwefelcadmium	90·8	Quecksilberjodür	55·5
.eioxyd	88·3	Kochsalz	49·1
hromsaures Blei	88·1	Schwefelmilch	48·3
:hwefelsaurer Baryt	85·2	Quecksilberjodid	47·2
:hwefelmolybdän	84·9	Steinsalz	42·0

Auch VILLARI[4]) hat das Emissionsvermögen von Pulvern bei verschiedener icke der Schicht untersucht, indem er sie auf den LESLIE'schen Würfel auftrug. ; ergab sich, dass jede Substanz bei einer bestimmten Dicke ein Maximum :r Emission zeigte, indem nämlich einerseits die Zahl der strahlenden Schichten ächst, andererseits aber die Temperatur der äusseren Schichten abnimmt. Die icke der grössten Emission ergab sich (wenn der Würfel 100° hatte) bei

einsalz	3·450 *mm*	Mennige	0·145 *mm*
othe Erde von Siena . .	0·226 *mm*	Englisch Roth	0·197 *mm*
innober	0·217 *mm*	Chinesische Tusche . . .	0·030 *mm*
uss	0·172 *mm*		

Derselbe Autor untersuchte auch die Absorption der von diesen Substanzen usgehenden Strahlen in Glas, Glimmer, Steinsalz und Flussspath und fand:

1) Pulverförmige und kaum spiegelnde Substanzen (gestossenes Steinsalz, lennige, Zinnober, Bleiweiss, englisch Roth, Roth von Siena) senden Strahlen

---

1) MAGNUS, POGG. Ann. 139, pag. 437. 1876.

2) ROSSETTI, R. Acc. d. Lincei (3) II, pag. 1. 1878.

3) TYNDALL, Phil. mag. (4) 22. 1866.

4) VILLARI, N. Cim. (3) III, pag. 5. 1878; Beibl. III, pag. 33; s. a. ANGSTRÖM, WIED. .nn. 26, pag. 253. 1885.

aus, die von Glas, Glimmer, Steinsalz und Flussspath weniger durchgelassen werden, als die Strahlen des Russes;

2) Compakte und spiegelnde Substanzen (Glas, krystallisirter Gyps, Glimmer) senden Strahlen aus, die durch die obigen Substanzen besser hindurchgelassen werden, als die des Russes.

In derselben Weise hat VAN DEVENTER[1]) gefunden, dass Pulverschichten von bestimmter Dicke ein Maximum der Absorption besitzen. Er benutzte als strahlenden Körper einen LESLIE'schen Würfel bei 100° und konnte die Pulver ohne Klebemittel anwenden. Die wirkliche Dicke der Pulverschichten wurde aber nicht bestimmt. Wegen des Maximums der Absorption und Emission, das ja für gewöhnlich nicht gerade angewendet wurde, weichen die Reihen der Körper bei verschiedenen Beobachtern wesentlich ab. So erhielt der Verfasser folgende Reihenfolge des Absorptionsvermögens, die der Reihenfolge derselben Substanz in Bezug auf das Emissionsvermögen nach TYNDALL gegenübergestellt ist.

Absorption (DEWENTER) im Maximum	Emmission (TYNDALL)
Schwefelmilch	Schwefelmilch
Calciumsulfid	Calciumcarbonat
Calciumcarbonat	Antimonoxysulfid
Bleichromat	Calciumsulfid
Bariumsulfat	Bariumsulfat
Antimonoxysulfid	Bleichromat
Russ	Russ

c) Diathermansie und Absorption.

1) Feste und flüssige Körper.

α) Versuche von MELLONI.

Dass Wärmestrahlen durch die meisten Körper hindurchgehen, ohne sie zu erwärmen, war eine lang beobachtete Thatsache. Aber schon MARIOTTE[2]) beobachtete, dass Glas einen grossen Theil der Wärmestrahlen nicht hindurchlasse, und die verschiedene Fähigkeit der Substanzen, Wärme hindurchzulassen, wurde nach ihm von verschiedenen Forschern mehr oder minder exakt untersucht[3]). Diese Forschungen wurden jedoch erst zu einem gewissen Resultat und Abschluss gebracht durch die Untersuchungen von MELLONI.

MELLONI zeigte zunächst mit der Thermosäule, dass die Fähigkeit der Körper, Wärmestrahlen durchzulassen, nicht mit ihrer Durchsichtigkeit für Lichtstrahlen nothwendig verbunden sei[4]). Zwar Gyps, Glimmer, Oele, Alkohol, Salpetersäure und andere Körper liessen die Wärmestrahlen einer erhitzten eisernen Kugel hindurchgehen, aber Wasser und Eis nicht. Um zu untersuchen, welche Strahlen des Spectrums hindurchgelassen werden und in welchem Verhältniss, theilte er das Spectrum, das von einem Crownglasprisma entworfen war, in dreizehn Zonen und untersuchte die Erwärmung seiner Thermosäule, wenn die Strahlen dieser Zonen zunächst direkt, dann durch eine dünne Wasserschicht zwischen zwei Glasplatten auf sie fielen. Die Resultate waren folgende[5]):

---

[1]) VAN DEVENTER, Inaug.-Diss. Leiden 1879; Beibl. IV, pag. 46; s. auch GODARD, Compt. rend. 102, pag. 1233; 102, pag. 515. 1888.

[2]) MARIOTTE, Traité des couleurs, Paris 1681, Bd. II Introduct.

[3]) PICTET, Versuch über das Feuer, § 60. 1790. — PRÉVOST, Journal de Phys. 1811. — DESLAROCHE, Journ. de phys. 1812. — LESLIE, Inquiry into the nature of heat, pag. 162. 1804. Phil. Trans. 1816, pag. 1. — MELLONI, Phil. Trans. 1827 (2), pag. 139.

[4]) MELLONI, POGG. Ann. 24, pag. 640. 1832; 27, pag. 444. 1833.

[5]) MELLONI, POGG. Ann. 24, pag. 640. 1832.

Zone des Spectrums	Temperaturen vor dem	nach dem	Absorption in $\frac{0}{0}$
	Durchgang durch Wasser		
Violett	2	2·0	0 $\frac{0}{0}$
Indigo	5	4·5	10 $\frac{0}{0}$
Blau	9	8·0	11 $\frac{0}{0}$
Grün	12	10·0	17 $\frac{0}{0}$
Gelb	35	25·0	28 $\frac{0}{0}$
Orange	47	27·0	42 $\frac{0}{0}$
Roth	58	25·0	57 $\frac{0}{0}$
1. dunkle Zone	47	14·0	70 $\frac{0}{0}$
2. dunkle Zone	35	9·0	74 $\frac{0}{0}$
3. dunkle Zone	12	3·0	75 $\frac{0}{0}$
4. dunkle Zone	9	1·0	88 $\frac{0}{0}$
5. dunkle Zone	5	0·5	90 $\frac{0}{0}$
6. dunkle Zone	3	0·0	100 $\frac{0}{0}$

Die verschiedene Durchlassungsfähigkeit der Körper für die Wärmestrahlen bezeichnete MELLONI als Diathermansie, und die eben angeführten Resultate zeigen bereits, dass die Diathermansie eines Körpers verschieden ist für die verschiedenen Wellenlängen. Um allgemein, ohne Rücksicht auf die Wellenlängen, die Körper nach ihrer Diathermansie zu ordnen, und namentlich um zu sehen, ob die Diathermansie mit der Durchsichtigkeit in Zusammenhang stehe, machte MELLONI[1]) nach früheren, mehr orientirenden Versuchen Experimente, bei denen er die Durchstrahlung von festen Körpern und Flüssigkeiten durch die Thermosäule untersuchte. Folgende Tabelle giebt die Resultate, bei denen eine Argandlampe als Wärmequelle angewendet wurde.

1) Farblose Gläser, Dicke 1·88 *mm*

	Durchfallende Strahlen		Durchfallende Strahlen
Direkte Strahlung	100	Flintglas anderer Art	64
Flintglas von Guinand	67	Spiegelglas	62—59
„ englisches	65	Crownglas, französisches	59
„ französisches	64	Fensterglas	54—50
		Crownglas, englisches	49

2) Flüssigkeiten, Dicke 9·21 *mm*

[Spiegelglas von dieser Dicke]	53	Nelkenöl	26
Schwefelkohlenstoff	63	Schwefeläther	21
Chlorschwefel	63	Schwefelsäure	17
Phosphorchlorür	62	Ammoniaklösung	15
Chloroform	37	Salpetersäure	15
Nussöl	31	Alkohol	15
Terpentinöl	31	Kalihydratlösung	13
Rosmarinöl	30	Essigsäure	12
Rüböl	30	Zuckerwasser	12
Olivenöl	30	Alaunlösung	12
Naphta	28	Kochsalzlösung	15
Copaivabalsam	26	Eiweiss	11
Lavendelöl	26	Wasser dest.	11

[1]) MELLONI, POGG. Ann. 28, pag. 371. 18 . .

3) Krystallisirte Körper, Dicke 2·62 *mm*.

[Spiegelglas von dieser Dicke]	62	Borax	28
Steinsalz	92	Grüner Turmalin	27
Kalkspath	62	Adular	24
Bergkrystall	62	Gyps.	20
Rauchtopas	57	Flussspath	15
Brasilianischer Topas	54	Citronensäure	15
Weissbleierz	52	Sardonyx	14
Weisser Achat durchscheinend	35	Kohlensaures Ammoniak	13
Schwerspath	33	Weinsaures Kalinatron	12
Aquamarin	29	Alaun	12
gelber Achat	29	Schwefelsaures Kupfer	0

4) Gefärbte Gläser, Dicke 1·85 *mm*.

Dunkelviolett	53	Dunkelgelb	40
Gelblichroth	53	Schöngelb	34
Purpurroth	51	Goldgelb	33
Lebhaft roth	47	Dunkelblau	33
Blass violett	45	Apfelgrün	26
Orangeroth	44	Mineralgrün	23
Hellblau	42	Sehr dunkelblau	19

Der grosse Unterschied zwischen Diathermansie und Durchsichtigkeit, wie er sich namentlich beim Alaun und Rauchtopas zeigt, veranlasste MELLONI folgende Versuche zu machen. Ein Alaunblättchen von 1·5 *mm* Dicke liess nur so wenig Strahlen der Argandlampe hindurch, dass die Nadel des Galvanometers um 9° abgelenkt wurde, während ein ganz undurchsichtiger Rauchtopas von 86 *mm* Dicke dabei 69° Ablenkung ergab.

Die folgende wichtige Untersuchung von MELLONI[1]) zeigte, dass die einzelnen Substanzen von verschiedenen Wärmequellen verschiedene Mengen durchlassen, dass also in den verschiedenen Wärmequellen Strahlen verschiedener Farbe vorhanden sind, die verschieden stark absorbirt werden. Als Wärmequellen benutzte er 1) eine gewöhnliche Lampe mit einfachem Docht (ohne Cylinder), sogen. Locatellische Lampe L, 2) eine Platinspirale, die durch eine Weingeistlampe glühend erhalten wurde P, 3) einen Kupferhut, welcher über eine Weingeistlampe eine Temperatur von etwa 400° erhielt K, 4) ein Gefäss mit siedendem Wasser W, so dass also vier Temperaturen von etwa 1200—100° angewendet wurden.

Zunächst zeigte nun MELLONI, dass die Wärme dieser 4 Quellen durch Gläser verschiedener Dicke in sehr verschiedenem Maasse hindurchgelassen wird. Es gingen nämlich von 100 auffallenden Wärmeeinheiten durch

Dicke der Scheiben	Wärmequelle L	P	K	W
0·07 *mm*	77	57	24	12
0·5 *mm*	54	37	12	1
1·0 *mm*	46	31	9	0
2·0 *mm*	41	25	7	0
4·0 *mm*	37	20	5	0
6·0 *mm*	35	18	4	0
8·0 *mm*	33·5	17	3·4	0

[1]) MELLONI, POGG. Ann. 35, pag. 385, 529. 1835.

nach verglich MELLONI für verschiedene Substanzen die von diesen nequellen hindurchgelassenen Wärmestrahlen, stets bezogen auf die auf- : Wärmemenge = 100 und fand dabei sehr merkwürdige Resultate. Alle rahlten Substanzen wurden in Platten von 2·6 *mm* Dicke angewendet. gebnisse waren folgende:

Substanz	*L*	*P*	*K*	*W*
, klar, farblos	92	92	92	92
h, klar, farblos	78	69	42	33
, durchsichtig	65	65	65	65
klar, grüngelb	54	23	13	0
h, klar, grünlich	46	38	24	20
h, klar, farblos	39	28	6	0
as, klar, farblas	39	24	6	0
tall, klar, farblos	38	28	6	0
as, klar, braun	37	28	6	0
hromsaures Kali, klar, orange	34	28	15	0
lar, farblos	33	24	4	0
ierz, klar, farblos	32	23	4	0
ath, klar, farblos	24	18	3	0
urchscheinend weiss	23	11	2	0
klar	23	19	6	0
t, klar, violett	21	9	2	0
, künstlicher, klar, gelb	21	5	0	0
in, klar, blaugrün	19	13	2	0
urchscheinend, gelb	19	12	2	0
urchscheinend, weiss	18	12	8	0
, klar, dunkelgrün	18	16	3	0
orn, durchscheinend, braun	18	4	0	0
klar, gelblich	18	3	0	0
ath, klar	17	11	3	0
ar, farblos	14	5	0	0
, durchscheinend, braun	14	7	2	0
säure, klar, farblos	14	2	0	0
ures Ammoniak, klar	12	3	0	0
res Kalinatron, klar, farblos	11	3	0	0
, natürlich, durchscheinend, gelb	11	5	0	0
klar, farblos	9	2	0	0
lar, gelbbraun	9	2	0	0
er, durchscheinend, weiss	9	0	0	0
icker, klar, farblos	8	0	0	0
th, durchscheinend, grün	8	6	4	0
geschmolzen, klar, gelblich	7	0	0	0
r rein, klar, farblos	6	0	0	0

ichtig ist das Resultat, dass Steinsalz von allen Wärmequellen den gleichen heil durchlässt.

ass undurchsichtige Körper zugleich partiell diatherman sind, zeigen folgende he an ganz undurchsichtigem schwarzen Glas und schwarzem Glimmer.

	L	*P*	*K*	*W*
es Glas, 1 *mm* dick	26	25	12	0
es Glas, 2 *mm* dick	16	15·5	8	0
er Glimmer, 0·6 *mm* dick	29	28	13	0
zer Glimmer, 0·9 *mm* dick	20	20	9	0

Ganz so, wie eine Lichtmenge, die durch ein gefärbtes Glas hindurchgegangen ist und daher schon theilweise ausgesiebt ist, beim Durchgang durch einen Körper anderen Absorptionsverhältnissen unterliegt, als wenn sie direkt auf diesen Körper fällt, ganz so ist es auch bei den Wärmestrahlen. Um dies nachzuweisen, liess MELLONI die Strahlen einer Wärmequelle durch einen theilweis absorbirenden Schirm hindurchgehen und bestimmte dann wie viel von 100 Strahlen, die auf die diathermanen Körper fallen, diese durchlassen, wobei also die 100 Strahlen gewissermaassen schon durch die Schirme gesiebt sind. Die Schirme bestanden

1) aus einer Alaunplatte	2·6 *mm* dick	*A*
2) „ „ Gypsplatte	„ „ „	*G*
3) „ „ Platte von chromsaurem Kali	„ „ „	*K*
4) „ „ „ „ grünem Glas	1·85 „ „	*gG*
5) „ „ „ „ schwarzem Glas	„ „ „	*sG*

Es ergaben sich folgende Resultate:

Platten (2·6 *mm* dick)	*A*	*G*	*K*	*gG*	*sG*
Steinsalz	92	92	92	92	92
Flussspath	90	91	88	90	91
Beryll	80	91	66	70	57
Kalkspath	91	89	56	59	55
Glas 8 *mm* dick	90	82	47	56	45
Bergkrystall	91	85	52	78	54
Saures, chromsaures Kali	57	53	71	28	24
Schwerspath	36	47	25	60	57
Weisser Achat	70	78	30	43	17
Adular	23	58	43	50	23
Bernstein	65	61	20	13	8
Glimmer, schwarz 0·9 *mm* dick	0·4	12	16	38	43
Achat, gelber	57	64	24	35	14
Aquamarin	60	57	26	20	21
Borax	23	33	23	30	24
Turmalin, grüner	1	10	14	24	30
Gummi	61	52	12	6	4
Gyps	59	54	22	9	15
Kohlensaures Ammoniak	44	34	11	6	5
Citronensäure	88	52	16	3	2
Weinsaures Kalinatron	85	60	15	2	1
Alaun	90	47	15	0·5	0·3

Das Resultat aller dieser Versuche, denen MELLONI noch einige schlagende in einer späteren Abhandlung[1]) und in einem besonderen Werke[2]) beifügte, lässt sich in folgenden Sätzen aussprechen, wobei die von MELLONI eingeführte Nomenclatur (Diathermane, athermane Körper, Diathermansie, Thermochrose) benutzt wird[3]):

[1]) MELLONI, POGG. Ann. 48, pag. 326. 1839; Ann. chim. phys. (3) 72, pag. 40. 1839.

[2]) MELLONI, Termocrosa. 1850.

[3]) Diese Nomenclatur findet sich in den Abhandlungen von MELLONI, POGG. Ann. 28, pag. 373. 1833; 35, pag. 295. 1835; 43, pag. 261. 1838; 48, pag. 327. 1839; 49, pag. 577. 1840; 51, pag. 85. 1840; 54, pag. 601. 1841. — NEWCOMB und FIZTGERALD (Nature 49, pag. 100, 189. 1893) haben sich damit beschäftigt, eine neue Nomenclatur für die strahlende Wärme einzuführen, was aber zwecklos ist.

1) Die Wärme durchstrahlt gewisse diathermane Substanzen in unmessbarer Zeit.

2) Für einen und denselben Körper ist die hindurchgelassene Wärmemenge um so grösser, je glatter seine Oberfläche ist[1]).

3) Der Verlust, welchen die Wärme bei der Durchstrahlung einer Substanz erleidet, ist in dem Maasse geringer, als sie bereits grössere Schichten dieser Substanz durchdrungen hat.

4) Die strahlende Wärme geht in ungleichem Verhältniss durch verschiedene Körper hindurch. Dabei steht die Diathermansie der Körper in keiner Beziehung zu ihrer Durchsichtigkeit.

5) Strahlen einer und derselben Wärmequelle, welche nacheinander verschiedene diathermane Substanzen durchdringen, erleiden dabei Verluste, welche nach der Natur dieser Körper verschieden und stets grösser sind als die, welche sie bei dem Durchgang durch weitere Stücke desselben Körpers erfahren[2]).

6) Wärmestrahlen verschiedener Quellen, welche direkt gleiche Temperaturerhöhungen hervorbringen, durchdringen eine und dieselbe Substanz in ungleichem Verhältniss.

de la Roche[3]) und Melloni glaubten, dass die Durchstrahlungsfähigkeit mit der Temperatur der Wärmequelle zunehme. Doch machte davon Steinsalz eine Ausnahme, insofern reines Steinsalz von Wärmestrahlen jeder Quelle in gleicher Weise durchdrungen wird und berusstes Steinsalz nach Melloni[4]) und Forbes[5]) um so mehr durchstrahlt wird, je niedriger die Temperatur der Quelle ist[6]). Die erstere Ausnahme zeigt nur, dass das Steinsalz ganz wärmefarblos ist, während die zweite Ausnahme wohl auf dem Absorptionsvermögen des Russes beruht.

Um die Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur der Wärmequelle zu studiren, verwendete Knoblauch[7]) 4 Wärmequellen, nämlich 1) einen rothglühenden Platindraht, 2) eine Alkoholflamme, 3) eine Argandlampe, 4 die Wasserstoffflamme. Als er Glas, farbloses, rothes und blaues, Hausenblase, Kali- und Magnesiaglimmer, Alaun, Kalkspath, Gyps, Steinsalz in den Gang der Wärmestrahlen einschaltete, zeigte es sich, dass bald die Strahlen der einen, bald die der anderen Quelle stärker durchgelassen wurden, so dass er aus diesen und anderen Versuchen den Schluss ziehen konnte, dass der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Körper nicht, wie es nach früheren Versuchen schien, in direktem Zusammenhang mit der Temperatur ihrer Quelle steht, sondern nur von der Beschaffenheit der diathermanen Substanz abhängt, welche von gewissen Wärmestrahlen in höherem Grade als von anderen durchdrungen wird, diese mögen bei niederer oder höherer Temperatur entstanden sein.

β) Weitere Zahlen.

Die reichen Resultate der Melloni'schen Versuche regten vielfach zu weiteren Versuchen an, von denen wir aber hier nur die direkt auf die Diathermansie

---

1) Melloni, Ann. chim. phys. (2) 48, pag. 198. 1831; 55. pag. 337. 1833.

2) S. ausser den oben angeführten Arbeiten von Melloni, Pogg. Ann. 28, pag. 642. 1833; 35, pag. 535. 1835; 38, pag. 40. 1836, noch Forbes, Pogg. Ann. 51, pag. 89. ff. 1840.

3) De la Roche, Gilb. Ann. 46, pag. 378. 1814.

4) Melloni, Pogg. Ann. 48, pag. 329. 1839; 49, pag. 578. 1840; 53, pag. 52. 1841.

5) Forbes, Pogg. Ann. 51, pag. 100, 403. 1840.

6) S. a. Zantedeschi, Wien. Ber. 24, pag. 43. 1857.

7) Knoblauch, Pogg. Ann. 70, pag. 205, 337; 71, pag. 1. 1847.

bezüglichen anführen. MASSON und JAMIN[1]) wiederholten den grössten Theil der MELLONI'schen Versuche mit demselben Resultat, ebenso ZANTEDESCHI[2]).

Die Frage, ob ein Zusammenhang zwischen der Diathermansie und der Farbe von Substanzen besteht, wurde zunächst von FRANZ[3]) untersucht. Er bestimmte nämlich die Diathermansie von gefärbten Lösungen.

Die Flüssigkeiten wurden in Glaswürfel von 65 *mm* innerer Kantenlänge gebracht. Ein Argandbrenner diente als Wärmequelle, eine Thermosäule als Messinstrument.

Wird die Anzahl der durch Wasser gehenden Strahlen mit 100 bezeichnet, so ergab sich:

Blaue Lösungen	Destillirtes Wasser	100
	Kochsalzlösung	111·00
	Lösung von $CuSO_4$ (concentrirt)	0·00
	7 Thle. Wasser, 1 Thl. concentrirte $CuSO_4$-Lösung	4·21
	300 *gr* Wasser und 10 Tropfen conc. $CuSO_4$-Lösung	77·14
	300 *gr* Wasser mit 1 Tropfen $FeCl_2$-Lösung und 2 Tropfen Kaliumeisencyanürlösung	6·00
	Mischung von Wasser und Indigolösung 10%	53·86
	Mischung von Wasser und Indigolösung 1%	72·84
Grüne Lösungen	Dunkelgrüne Mischung von Schwefelkupferlösung in Eiweiss	0·00
	Lösung von Eisenvitriol, concentrirt (12°)	4·55
	Mischung von Wasser mit Eisenvitriollösung (50%)	8·56
	" " " " " (10%)	31·34
	300 *gr* Wasser mit 20 Tropf. Schwefelkupferlösung in Eiweiss	33·74
	" " " 30 Tropf. " " "	17·45
	300 *gr* Wasser mit 10 Tropfen Chlorkupferlösung	51·39
	" " " 30 Tropfen "	17·45
Gelbe Lösungen	Concentrirte Lösung von chromsaurem Kali	88·13
	Concentrirte Lösung von saurem, chromsaurem Kali	96·20
Rothe Lösungen	300 *gr* Wasser mit 3 Tropfen Rhodankaliumlösung und 3 Tropfen Eisenchlorid	91·32
	300 *gr* Wasser mit je 5 Tropfen Rhodankaliumlösung und Eisenchlorid	88·13
	300 *gr* Wasser mit je 10 Tropfen Rhodankaliumlösung und Eisenchlorid	80·08
	300 *gr* Wasser mit je 20 Tropfen Rhodankaliumlösung und Eisenchlorid	78·58
	Lösung von oxalsaurem Chromoxydkali	73·22

In einer folgenden Abhandlung hat FRANZ[4]) die Diathermansie dieser gefärbten Flüssigkeiten für die einzelnen Partieen des Spectrums untersucht. Das sichtbare Spectrum hatte eine Ausdehnung von 18 *mm* und wurde in 6 nahezu den Hauptfarben entsprechende Theile gesondert. Im Ultraroth wurden dann noch 5 ebenso grosse Zonen unterschieden. Wenn die Wärmestrahlen (von Sonnenlicht) durch Wasser gingen, so wurden von den einzelnen Zonen folgende Mengen in Procent absorbirt (A), also die Mengen D in Procent hindurchgelassen.

---

1) MASSON und JAMIN, Compt. rend. 31, pag. 14. 1851; C s, 18, pag. 83. 1861.

2) ZANTEDESCHI, La Termocrosa 1853, Wien. Ber. 27. 1858.

3) FRANZ, POGG. Ann. 94, pag. 337. 1855.

4) FRANZ, POGG. Ann. 101, pag. 46. 1857.

Zone	A	D	Zone	A	D
5. dunkle . .	100	0	Gelb	30	70
4. dunkle . .	96	4	Grün	26	74
3. dunkle . .	86	14	Blau	21	79
2. dunkle . .	81	19	Indigo . . .	9	91
1. dunkle . .	50	50	Violett . . .	10 (?)	90
Roth	34	66			

Concentrirte Kochsalzlösung gab nahezu dasselbe Resultat wie Wasser. ırch Alkohol gehen von der rothen Zone und den ultrarothen Zonen mehr rahlen hindurch als durch Wasser. Nennt man die Menge der rothen Strahlen, e durch Wasser hindurchgehen 100, so ergeben sich für Wasser (bei anderer :hichtdicke als vorher) und Alkohol tolgende Diathermansieen für die einzelnen ırben:

Zone	D		Zone	D	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
3. dunkle . .	8·3	12·2	Grün	47·6	41·5
2. dunkle . .	16·6	30·1	Blau	27·4	21·3
1. dunkle . .	59·3	76·2	Indigo	17·6	9·1
Roth	100	117·1	Violett	7·5	3·7
Gelb	75·3	72·5			

Folgendes sind die Resultate der Versuche an farbigen Lösungen, die immer ı angegeben sind, dass die Menge der durch Wasser hindurchgehenden rothen :rahlen gleich 100 gesetzt wird.

Blaue Lösungen.

Zone	Wasser	Concentrirte Kupfervitriollösung	1 *gr* concentr. $CuSO_4$-Lösung auf 10 *gr* H_2O	300 *gr* H_2O + 10 Tropfen $CuSO_4$-Lösung	Indigolösung 1 Thl. concentr. Indigolösung auf 100 Thle.
dunkle . .	8·3	—	—	—	8·0
dunkle . .	16·6	0	0	12·2	8·5
dunkle . .	59·3	0	1·0	41·5	35·4
th	100	0	2·6	71·1	60·0
lb	75·3	0	24·0	63·8	7·7
ün	47·6	0	38·7	43·4	3·1
ıu	27·4	0	26·9	23.1	0
digo . . .	17·6	0	12·2	15·4	0
olett . . .	7·5	0	5·5	3·8	0

Grüne Lösungen.

Zone	Wasser	Concentrirte Lösung von SO_4Fe	1 Thl. der conc. Lösung auf 10 Thle. H_2O
3. dunkle . .	8·3	—	—
2. dunkle . .	16·6	—	2·8
1. dunkle . .	59·3	2·9	22·8
Roth	100	17·2	50·3
Gelb	75·3	22·0	52·0
Grün	47·6	11·8	34·3
Blau	27·4	2·0	17·5
Indigo	17·6	—	8·3
Violett . . .	7·5	—	—

Rothe und gelbe Lösungen.

Zone	Wasser	300 *gr* H_2O + 3 Tropf. Rhodankalilösung + 3 Tropf. Eisenchloridlösung	Concentrirte Lösung von saurem, chromsaurem Kali	Concentrische Lösung von chromsaurem Kali
3. dunkle . . .	83	0	2·0	—
2. dunkle . . .	16·6	9·0	21·8	20
1. dunkle . . .	59·3	50·0	71·0	65
Roth	100	86·7	100	96
Gelb	75·3	36·1	63·7	65
Grün	47·6	1·1	8·0	28
Blau	27·4	0	0	7
Indigo	17·6	0	0	0
Violett	7·5			0

Sehr starke Absorption für strahlende Wärme haben, wie ZSIGMONDY[1]) gezeigt hat, die Lösungen von Eisenoxydulsalzen, sogar in so geringem Procentgehalt, dass die Lösungen farblos erscheinen. Folgendes sind die Resultate von ZSIGMONDY, die er bei Anwendung eines Argandbrenners als Wärmequelle, und eines Flächenbolometers als Messinstrument erhielt.

Dicke der Schicht 9·5 *mm*.

Grammmoleküle in 1 Liter gelöst	Eisengehalt in §	Durchgelassene Wärme in § der totalen Strahlung				Eisenchlorid, Fe_2Cl_6
		Eisenchlorür, $FeCl_2$	Eisensulfat, $FeSO_4$	Ferroammoniumsulfat, $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$	Eisenphosphat, $Fe(H_2PO_4)_2$	
2	11·2	1·16	—	—	—	—
1	5·6	1·85	1·87	—	2·10	—
½	2·8	4·06	4·06	4·40	—	11·2
¼	1·4	6·73	6·75	—	—	—
⅛	0·7	8·95	8·94	—	—	—
1/16	0·35	10·31	10·32	—	—	—
1/32	0·175	10·93	10·87	—	—	—
Dest. Wasser	0·0	12·2	12·2	—	—	—

In dickeren Schichten war die Diathermanität folgende:

	Dicke der Schicht 24·25 *mm*		Dicke der Schicht 53·3 *mm*	
Eisengehalt in §	Durchgelassene Wärme in § der totalen Strahlung			
	$FeCl_2$	$FeSO_4$	$FeCl_2$	$FeSO_4$
1·4§ Fe	2·69	2·58	1·14	—
0·7	4·56	4·47	2·12	2·05
0·35	6·17	6·16	3·29	3·22
0·175	7·17	7·26	4·36	—
Wasser	8·6	8·6	5·12	5·12

Für eine Reihe von Gläsern — 5 Sorten Jenaer-Glas, ferner Spiegelglas, (Natron-Kalkglas) und zwei Baryt-Crowngläser — fand ZSIGMONDY[2]) nahezu dieselbe Diathermanität, dass nämlich 63—58§ von der Wärme eines Argand-

[1]) ZSIGMONDY, WIED. Ann. 49, pag. 531. 1893.

[2]) ZSIGMONDY, WIED. Ann. 49, pag. 535. 1893.

renners durch 7·5—8 *mm* dicke Schichten derselben hindurchgingen. Dagegen acht ein Gehalt von Eisenoxydul die Gläser sofort ausserordentlich atherman. r untersuchte 3 Gläser mit Eisenoxydulgehalt, nämlich:

Glas Nr. 21, Thonerde-Natron-Glas (8% Thonerde) mit etwas Eisen, schwach läulich-grün gefärbt.

Glas *A* Natron-Kalk-Crown mit etwa 1% Eisenoxydul — blaugrün gefärbt.

Glas *B* dto. mit 2% Eisenoxydul.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Glas	Dicke in *mm*	Durchgelassene Wärme in % der totalen Strahlung	
		Argandbrenner	Zirkonlampe
Spiegelglas . . .	7·52	62·5	59·0
Glas No. 21 . . .	7·65	20·97	20·4
Glas *A*	8·3	0·72	0·78
Glas *B*	8·5	0·0	—

Diese Eigenschaft der eisenoxydulhaltigen Glaser will ZSIGMONDY benutzen, um durchsichtige Schirme gegen strahlende Wärme aus Glas herzustellen.

AYMONNET[1]) hat die Absorption einer Reihe von Lösungen gemessen, indem er das Spectrum einer besonders construirten Gasflamme[2]) durch die in einem Gefäss enthaltene Flüssigkeit sendete, und die gesammte Absorption der Wärme durch eine Thermosäule maass. Die Note in den Compt. rend. ist zu kurz, um genaueres über seine Methode zu ergeben. Die Resultate sind folgende:

Wärmequelle : Gasflamme.
Dicke der Schicht ?

Lösungen in Wasser			
Name	Formel	Dichtigkeit bei 17°	Absorption
Eisenchlorid	Fe_2Cl_6	1·467	93·29%
Chlorstrontium	$SrCl_2 + 6Aq$	1·125	90·14%
Kaliumpyrosulfat	$S_2O_7K_2 + Aq$	1·207	89·26%
Zinkchlorid	$ZnCl_2$	1·444	85·91%
Chlornatrium	$NaCl$	1·146	85·57%
Zinkbromid	$ZnBr_2$	1·298	84·23%
Zinkjodid	ZnJ_2	1·306	83·56%
Chlorbarium	$BaCl_2 + 2Aq$	1·214	82·89%
Salpetersaures Ammoniak .	NH_4NO_3	1·189	82·21%
Chlorcalcium	$CaCl_2 + 6Aq$	1·489	80·54%
Wasser	H_2O	0·999	80·20%
Chlormangan	$MnCl_2 + 6Aq$	1·267	78·52%

Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff	12·08
Jod	12·00
Schwefel	11·85

[1]) AYMONNET, Compt. rend. 83, pag. 971. 1876.
[2]) AYMONNET, Compt. rend. 82, pag. 1153. 1876.

Andere Flüssigkeiten.

Natriumschwefelbicarbonat	80·87
Amylalkohol	77·52
Essigsäure	72·81
Aethylalkohol	69·12
Methylalkohol	68·79
Chloroform	25·16
Terpentinöl	58·05
Toluol	49·33
Benzol	48·66
Schwefeläther	57·71

Ueber die Frage, ob Alaunlösungen stärker die strahlende Wärme absorbiren als Wasser, sind in den letzten Jahren einige Versuche mit verschiedenem Erfolg ausgeführt worden. Während SH. BIDWELL[1]) findet, dass Alaun eher weniger Strahlen absorbirt, als Wasser, findet PORTER[2]) das Gegentheil und HUTCHINS[3]) dasselbe wie BIDWELL.

Auf Grund der LOMMEL'schen Theorie der Fluorescenz erwartete WESENDONCK[4]) bei Aesculinlösungen starke Absorption im Ultraroth, in der Nähe der *A*-Linie. Er untersuchte in Folge dessen solche Aesculinlösungen mittelst der phosphorographischen Methode (s. u.), indem er durch ein Prisma, oder durch ein RUTHERFORD'sches Reflexionsgitter oder durch ein ROWLAND'sches Gitter ein Spectrum auf eine vorher beleuchtete, phosphorescirende Platte warf. Der ultrarothe Theil des Spectrums löschte die Phosphorescenz aus. Es hätten also, als die Aesculinlösung dazwischen geschoben wurde, sich leuchtende Banden zeigen müssen, wenn das Aesculin diese Strahlen absorbirte. Das war aber nicht der Fall. Aesculinlösungen zeigen also keine ausgesprochenen Absorptionen in dem hier wirksamen ultrarothen Gebiet, welches, wie weiter unten gezeigt wird, sich etwa bis zur Wellenlänge 1μ erstreckt.

γ) Diathermansie von Flüssigkeiten verschiedener Dicke.

TYNDALL[5]) hat die Absorption einer Reihe von Flüssigkeiten untersucht, die er in eine Steinsalzzelle einfüllte. Die Diathermansie derselben war folgende bei einer rothglühenden Spirale als Wärmequelle:

Flüssigkeiten	Dicke				
	0·504 *mm*	1·028 *mm*	1·778 *mm*	3·556 *mm*	6·855 *mm*
Schwefelkohlenstoff	94·5 %	91·6 %	87·5 %	84·8 %	82·7 %
Chloroform	83·4 %	75·0 %	65·0 %	60·0 %	55·2 %
Methyljodid	63·9 %	53·5 %	46·8 %	34·8 %	31·4 %
Aethyljodid	61·8 %	49·3 %	41·0 %	31·0 %	28·5 %
Benzol	56·6 %	44·3 %	37·5 %	28·5 %	26·4 %
Amylen	41·7 %	34·8 %	26·4 %	22·3 %	17·7 %
Schwefeläther	36·7 %	26·5 %	23·9 %	21·4 %	14·8 %
Essigäther	—	26·0 %	22·0 %	18·0 %	13·9 %
Ameisenäther	34·8 %	23·7 %	21·0 %	16·0 %	13·0 %
Alkohol	32·7 %	21·4 %	16·4 %	14·7 %	10·9 %
Wasser	19·3 %	13·9 %	11·2 %	9·0 %	9·0 %

[1]) BIDWELL, Nature 44, pag. 565, 185. 1891.
[2]) PORTER, Nature 45, pag. 29. 1891.
[3]) HUTCHINS, Sill. Journ. 43, pag. 526. 1892.
[4]) WESENDONCK, WIED. Ann. 23, pag. 548. 1884.
[5]) TYNDALL Phil. Trans. 1864, Wärme 4. Aufl., pag. 483.

Die Strahlung einer Wasserstoffflamme wird dagegen von Wasser in sehr viel geringerem Maasse hindurchgelassen, obwohl sie eine viel höhere Temperatur hat. Es ergab sich bei einer Wasserstoffflamme als Wärmequelle die Diathermansie des Wassers bei einer Dicke von

	0·507 *mm*	1·028 *mm*	1·778 *mm*	3·556 *mm*	6·855 *mm*
Diathermansie . .	5·8 %	2·8 %	1·1 %	0	0

Wendet man eine Wasserstoffflamme einmal allein als Wärmequelle an, das andere Mal, indem man durch sie eine Platinspirale zugleich zum Glühen bringt, so findet man bei den Flüssigkeiten folgende Werthe der Diathermansie.

Name der Flüssigkeit	Dicke der Flüssigkeit 1·028 *mm* Flamme allein	Flamme und Spirale	1·799 *mm* Flamme allein	Flamme und Spirale
Schwefelkohlenstoff .	77·7 %	87·2 %	70·4 %	26·0 %
Chloroform	54·0 %	72·8 %	50·7 %	69·0 %
Methyljodid . . .	31·6 %	42·4 %	26·2 %	36·2 %
Aethyljodid . . .	30·3 %	36·8 %	24·2 %	32·6 %
Benzol	24·1 %	32·6 %	17·9 %	28·8 %
Amylen	14·9 %	25·8 %	12·4 %	24·3 %
Schwefeläther . . .	13·1 %	22·6 %	8·1 %	22·0 %
Essigäther	10·1 %	18·3 %	6·6 %	18·5 %
Alkohol	9·4 %	14·7 %	5·8 %	12·3 %
Wasser	3·2 %	7·5 %	2·0 %	6·4 %

Sehr diatherman ist eine ganz undurchsichtige Schicht von Jod in Schwefelkohlenstoff. TYNDALL[1]) fand ihre Diathermansie bei Wärmequellen verschiedener Art folgendermaassen.

Jodlösung Wärmequelle	Diathermansie	Jodlösung Wärmequelle	Diathermansie
Dunkle Platindrahtspirale . .	100 %	Oelflamme	97 %
Lampenruss (100°)	100 %	Gasflamme	96 %
Rothglühende Platindrahtspirale	100 %	Weissglühende Platindrahtspirale	95·4 %
Wasserstoffflamme	97 %	Elektrisches Licht	90 %

δ) Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur des strahlenden Körpers.

SCHNEEBELI[2]) hat mittelst des Bolometers die Absorption der strahlenden Wärme, die von einem Platinblech in der Bunsenflamme ausging, gemessen Aus der Formel

$$J = J_0 e^{-kx}$$

wo J_0 die auffallende, J die durchgelassene Wärmemenge und x die Dicke der Glasschicht ist, ergab sich der Absorptionscoëfficient k für verschiedene Gläser. folgendermaassen:

---

1) TYNDALL, Wärme, pag. 533.

2) SCHNEEBELI, WIED. Ann. 22, pag. 430. 1884.

Dicke der Scheiben	J_0	J	k	Dicke der Scheiben	J_0	J
1·8 *mm*	142·9	70·0	0.396	170 *mm*	142.5	71·5
1·8 *mm*	143·0	69·5	0·400	190 *mm*	142·0	68·5
1·75 *mm*	142·5	70·5	0·401			

Bei einer und derselben Glasplatte wird aber der Absorptionscoëffi bedeutend kleiner, wenn die Temperatur des strahlenden Kö wächst. Es war nämlich

Temperatur des strahlenden Körpers	Dicke der Glasplatte	k
100°	1·75	2·4
250°	1·75	1·47
circa 1000°	1·75	0·42

Durchläuft das Licht, bevor es auf die untersuchte Glasplatte fällt, Glas von verschiedener Dicke, so wird der Absorptionscoëfficient kle folgendem Verhältniss

Dicke der vorher durchlaufenen Glasschicht	k	Dicke der vorher durchlaufenen Glasschicht	k
0 *mm*	0·419	5 *mm*	0·150
1·8 *mm*	0·207	10 *mm*	0·084

Ebenso fand auch EDLER[1]), dass bei Glimmer die Absorption kleine wenn die Temperatur des strahlenden Körpers wächst. Er fand für d sorptionscoëfficienten k des Glimmers folgende Werthe

Temperatur des strahlenden Körpers	$k \times 0·04455$	Temperatur des strahlenden Körpers	$k \cdot 0·04455$
16·0	0·638	109·5	0·322
26·6	0·340	138·8	0·302
39·5	0·338	159·4	0·290
65·5	0·335	188·4	0·286
92·6	0·325		

AYMONET[2]) zeigte, dass mit abnehmender Temperatur der Wärmeque Flintglas weniger diatherman wird.

Dasselbe zeigte BAUR[3]) für Steinsalz. Der Absorptionscoëfficient k der

$$A = e^{-kx}$$

ergab sich nämlich für eine Steinsalzplatte bei verschiedenen Temperatu strahlenden Körpers folgendermaassen:

Temperatur	k	Temperatur	k
270°	0·0976	95	0·1559
165°	0·1163	75	0·1588

[1]) EDLER, WIED. Ann. 40, pag. 531. 1890.
[2]) AYMONET, Compt. rend. 82, pag. 1155. 1876.
[3]) BAUR, WIED. Ann. 19, pag. 20. 1883.

Die Wärme, welche Russ von 100° ausstrahlt, geht durch die meisten Stoffe r schwer hindurch, wie zuerst MELLONI[1]) gezeigt hatte. Nur durch Steinsalz, ispath, Schwefel geht dieselbe nach MELLONI's Beobachtungen leicht hindurch. nso auch, wie TYNDALL[2]) fand, durch Schwefelkohlenstoff, Auflösung von Jod Schwefelkohlenstoff, durch Brom, dann nach MAGNUS[3]) auch durch Sylvin nach BARRETT[4]) durch Zweifach-Chlorkohlenstoff. Dieser Reihe von Stoffen hat ULTZ-SELLACK[5]) eine Anzahl weiterer zugefügt. Er benutzte als Wärmequelle erseits einen mit Russ überzogenen, durch Wasserdampf auf 100° gehaltenen allcylinder, andererseits eine Leuchtgasflamme, und erhielt folgende Resultate.

Durchstrahlte Substanz Platten von	Dicke	Durchgehende Wärme Russ von 100°	Durchgehende Wärme Leuchtgasflamme
Chlorsilber	3 *mm*	46 %	30 %
Bromsilber	3 *mm*	45 %	42 %
Bromkalium	3 *mm*	16 %	13 %
Jodkalium	3 *mm*	11 %	10 %
Kryolith	10 *mm*	7 %	23 %
Zinkblende	5 *mm*	29 %	23 %
Schwefelarsen mit Schwefel	0·8 *mm*	21 %	26 %
„ „	3 *mm*	8 %	12 %
Glasiges Selen	0·4 *mm*	50 %	36 %
„ „	3 *mm*	16 %	5 %

Ausserdem untersuchte er eine Reihe von flüssigen Stoffen in einem Gefäss, s mit Steinsalzplatten verschlossen war. Die Flüssigkeiten bildeten eine Schicht n 8 *mm* Dicke.

Durchstrahlte Substanz	Durchgehende Wärme Russ von 100°	Durchgehende Wärme Leuchtgasflamme
Zinnchlorid ($SnCl_4$)	44 %	80 %
Schwefeldichlorid (SCl_2)	41 %	95 %
Schwefelkohlenstoff (CS_2)	50 %	51 %
Phosphor in CS_2	52 %	57 %
Zinnjodid (SnJ_4) in CS_2	44 %	47 %
Dreifachchlorkohlenstoff (C_2Cl_6) in Cl_2	5 %	38 %
Chloroform ($CHCl_3$)	2 %	30 %
Aethylenchlorid ($C_2H_4Cl_2$)	0 %	12 %
Aethyljodid (C_2H_5J)	0 %	12 %[6])

c) Abhängigkeit der Diathermansie von der Temperatur des diathermanen Körpers.

WILHELMY[7]) untersuchte, ob eine Glasplatte bei höherer Temperatur diathermaner sei, als bei niedriger oder nicht. Er arbeitete mit einem dem

[1]) MELLONI, Thermochrose, pag. 191.
[2]) TYNDALL, Phil. Trans. 1862, pag. 67; 1866, pag. 83.
[3]) MAGNUS, POGG. Ann. 139, pag. 431. 1870.
[4]) BARRETT, Phil. Mag. (4) 36, pag. 208. 1868.
[5]) SCHULTZ-SELLACK, POGG. Ann. 139, pag. 182. 1870.
[6]) Eine neuere Untersuchung von LACHOWICZ (Chem. Ber. 20, pag. 735. 1887), bestreitet die Resultate zum Theil.
[7]) WILHELMY, POGG. Ann. 85, pag. 217. 1852.

Melloni'schen gleichen Apparat. Die Glasplatte wurde durch ein Luftbad erwärmt. Es wurde ihr Ausschlag allein an dem Galvanometer der Thermosäule bestimmt, dann der Ausschlag, wenn eine Argandlampe ihre Strahlen durch sie hindurchsendete. Die Resultate waren folgende.

Bei der Temperatur T wurden von der Wärme D𝔔 hindurchgelassen.

T	D𝔔
8°	63·5𝔔
100°	67·2𝔔
200°	72·2𝔔

ζ) Diathermansie des Steinsalzes und Sylvins (NaCl und KCl).

Von Steinsalz hatte zuerst Melloni[1]) behauptet, dass es Wärmestrahlen aller Art in gleichem Verhältniss hindurchlasse, also ein vollkommen farbloser Körper für die Wärmestrahlen sei. Auch hatte er diese Behauptung, der Forbes[2]) und Baden Powell[3]) bald zustimmten, gegen vielerlei Einwände vertheidigt. Diese Einwände wurden erhoben von de la Provostaye und Desains[4]) von Stewart[5]), Zantedeschi[6]), Volpicelli[7]), Knoblauch[8]), während Magnus[9]) die Frage für nicht entschieden hielt. Aus diesem Grunde hat Knoblauch[10]) eine sehr ausführliche Untersuchung dieser Frage unternommen, welche die vollständige Bestätigung der Ansicht von Melloni lieferte. Er benutzte 4 Seinsalzstücke von 4·4, 6·5, 13·5, 17·0 Millim. Dicke. Um verschiedene Wärmestrahlen zu erhalten, liess er zunächst das Sonnenlicht einmal direkt durch die Steinsalzstücke auf eine Thermosäule fallen, dann aber liess er das Sonnenlicht von verschiedenen Körpern zunächst reflektiren und dieses reflektirte Licht, welches ganz anders wärmefarbig ist als das Sonnenlicht, durch das Steinsalz gehen. Zuerst schien die Diathermansie jedes Steinsalzstückes für die verschiedenen reflektirten Strahlen ganz verschieden zu sein. Als er aber bewirkte, dass alle Strahlen im Steinsalz ohne Reflexion etc. verlaufen, erhielt er für alle Wärmefarben dieselbe Diathermansie. Es hatte z. B. das Steinsalzstück von 6 Millim. Dicke vor Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregel folgende Werthe für die durchgelassenen Wärmemengen (in Procenten der auffallenden) gegeben:

Sonnenwärme direct	Sonnenwärme reflectirt von										
	Platin	Gyps	Carmin	Kupferoxyd	rothem Taft	weissem Sammt	schwarzem Sammt	schwarzem Papier	weisser Wolle	Holz	grünem Wachstuch
75	75	89	92	83	89	89	79	75	89	89	79

Nachdem die inneren Reflexionen durch Blenden verhindert waren, gab es bei allen diesen Quellen die Zahl 80 für die durchgelassenen Strahlen. Als

---

1) Melloni, Pogg. Ann. 35, pag. 298. 1835; 37, pag. 491. 1836; 43, pag. 21. 1838; 48, pag. 327. 1839; 49, pag. 577 1840; 51, pag. 87. 1840; 62, pag. 21. 1844; 89, pag. 84. 1853.

2) Forbes, Pogg. Ann.. 51, pag. 107. 1840.

3) Baden Powell, Phil. mag. (4) 3, pag. 536. 1852.

4) de la Provostaye und Desains, Pogg. Ann. 90, pag. 625. 1853.

5) Stewart, Phil. Mag. (4) 20, pag. 535. 1860.

6) Zantedeschi, Sitzber. Wien. Akad. 24, pag. 43. 1857.

7) Volpicelli, Compt. rend. 35, pag. 956. 1852.

8) Knoblauch, Pogg. Ann. 101, pag. 174. 1857.

9) Magnus, Pogg. Ann. 112, pag. 515. 1861.

10) Knoblauch, Pogg. Ann. 120, pag. 179. 1863.

zweite Methode, um ungleiche Wärmefarben zu erhalten, wendete KNOBLAUCH das Mittel an, dass er das Sonnenlicht durch eine Reihe verschiedener theilweise diathermaner Körper gehen liess und wieder die durch das Steinsalz hindurchgehende Wärmemenge in Procenten der auffallenden bestimmte. So ergab sich für dieselbe Platte von 6 Millim. Dicke

Directe Sonnenwärme	dunkelrothes Glas	hellrothes Glas	grünes Glas	blaues Glas	gelbes Glas	farbloses Glas	schwarzes Glas	Gyps	Alaun	Kalkspath	Steinsalz 13·5 mm dick
83	83	83	82	82	82	82	82	83	82	83	83

Als dritte Methode benutzte er die, dass er die Wärmestrahlung, die durch das Steinsalz ging, herrühren liess 1. von der Sonne, 2. von einer Argandlampe, 3. von einem auf 100° erhitzten Metallcylinder. Es ergaben sich für dieselbe Steinsalzplatte von 6 Millim. Dicke folgende Resultate.

Durch das Steinsalz gehende Wärme (in %) bei Strahlung von

Sonne	Argandlampe	Metallcylinder
77·5	77·0	77·5

Die Erscheinungen bei Steinsalz mit rauher oder matter Oberfläche sind durch Diffusion der Wärmestrahlen modificirt. Ausser dem Steinsalz giebt es, wie zuerst MAGNUS[1]) gezeigt hat, noch einen Körper, das Sylvin, reines Chlorkalium aus Stassfurt, welches ebenso grosse Diathermansie besitzt, wie das Steinsalz. Auch für diesen Stoff stellte KNOBLAUCH[2]) dieselben Versuche an wie für Steinsalz, und fand, dass auch Sylvin wärmefarblos ist. Es wurden bei einem Stück 95% aller auffallenden Strahlen hindurchgelassen, ob nun die Strahlen von der Sonne oder von einem auf 100° erhitzten Metallcylinder ausgingen, ob sie von der Sonne direkt kamen, oder zuerst durch theilweise diathermane Körper hindurchgegangen waren, oder ob sie endlich durch diffuse Reflexion von rauhen Flächen verschieden wärmefarbig gemacht waren.

Nach dem KIRCHHOFF'schen Gesetz (s. w. unten) muss dagegen Steinsalz diejenige Wärme, die von Steinsalz selbst ausgestrahlt wird, viel stärker absorbiren und ebenso Sylvin diejenige, die von Sylvin ausgestrahlt wird. Dies ist auch von MAGNUS[3]) experimentell gezeigt worden.

η) Beweis des KIRCHHOFF'schen Gesetzes für die Absorption.

Den KIRCHHOFF'schen Satz, dass alle Körper diejenigen Strahlen am meisten absorbiren, welche sie selbst aussenden, hat nämlich MAGNUS[4]) experimentell in einigen auffallenden Fällen bewiesen. Durch eine besondere Art der Erwärmung, über welche die Originalarbeit nachzusehen ist, bewirkte er, dass die auf die diathermanen Körper fallende Wärme nur von den ausstrahlenden Platten, nicht von einer Lampe oder Gasen oder dergl. fiel. Während eine Steinsalzplatte von 1 *mm* Dicke von allen Strahlen anderer Wärmequellen 85% hindurchliess, liess sie von der Wärme, die Steinsalz, auf 150° erhitzt, aussendete,

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 134, pag. 302. 1868.

[2]) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 136, pag. 66. 1869.

[3]) MAGNUS, POGG. Ann. 139, pag. 431. 1870; Einwände dagegen von KNOBLAUCH, POGG. Ann. 139, pag. 150 sind nicht stichhaltig. Siehe auch die Versuche von HARRISON, Phil. Mag. (5) 6, pag. 423. 1877; BAUR, WIED. Ann. 19, pag. 17. 1883.

[4]) MAGNUS, POGG. Ann. 139, pag. 431. 1870; s. KNOBLAUCH, POGG. Ann. 139, pag. 151. 1870.

nur 53·2 § hindurch. Folgendes sind die Resultate dieser MAGNUS'sch… suche. Von der

Wärmequelle: gingen durch die diathermanen Körper hindurch	Steinsalzplatte 150°	Sylvinplatte 150°	Flussspathplatte 150°	Chlorsilber 150°	B…
Luft	100 §	100 §	100 §	100	
Steinsalz 1 *mm*	53·2 §	—	—	—	
Steinsalz 2 *mm*	41·6 §	61·4 §	80·5 §	71·6	
Steinsalz 5 *mm*	30·5 §	—	—	—	
Steinsalz 20 *mm*	20·0 §	59·2 §	70·8 §	72·1	
Steinsalz 80 *mm*	20·9 §	—	—	—	
Sylvin 3 *mm*	55·16 §	49·6 §	88·9 §	73·7	
Sylvin 10 *mm*	44·0 §	—	—	—	
Sylvin 20 *mm*	36·5 §	28·4 §	85·1 §	65·2	
Flussspath 2·8 *mm*	8·3 §	58·7 §	19·2 §	51·6	
Flussspath 10 *mm*	8·3 §	54·5 §	9·1 §	43·6	
Chlorsilber 0·6 *mm*	64·0 §	62·5 §	67·8 §	59·3	
Chlorsilber 3 *mm*	47·4 §	36·7 §	54·6 §	41·3	
Bromsilber 0·3 *mm*	68·8 §	70·5 §	72·2 §	69·4	
Bromsilber 2·75 *mm*	45·3 §	43·7 §	45·1 §	41·8	
Selen 2·5 *mm*	13·3 §	9·53 §	21·3 §	13·7	

2) Wärmestrahlung durch trübe Medien.

Während das Absorptionsgesetz für die Strahlung durch eine vollk… homogene Substanz der Gleichung genügt

$$J = J_0 e^{-kl},$$

wo k für jede Wellenlänge einen bestimmten Werth hat, der zunächst … weiteren Gesetzmässigkeit unterliegt, ist das anders bei Medien, die Partil… sich aufgelöst erhalten, sogen. trüben Medien. Bei diesen findet aus… gewöhnlichen Absorption auch noch eine Schwächung der Strahlung … Diffusion statt. Behandelt man diese Diffusion einfach als diffuse Re… und Brechung, so kommt man, wie CLAUSIUS[1]) gezeigt hat, auf das Geset…

$$J = J_0 e^{-\varkappa\lambda^{-2} l}.$$

Nimmt man aber die Partikelchen als Störungscentra an, an denen Beu… erscheinungen stattfinden, so kommt man nach STRUTT (Lord RAYLEIGH … die Formel

$$J = J_0 e^{-\varkappa\lambda^{-4} l}.$$

Versuche über diese Frage mit dem Bolometer hat ANGSTRÖM[3]) ang… nachdem vorher ABNEY und FESTING[4]), die bis $\lambda = 1{\cdot}17\,\mu$ gekommen sin… Theorie von Lord RAYLEIGH bestätigt hatten. ANGSTRÖM hat die Strahlung … verschiedene trübe Medien bei verschiedener Wellenlänge und verschiedener … der Schicht gemessen. In den folgenden Tabellen bedeutet p die durchgel… Strahlung in Procenten der einfallenden und k bedeutet den nach der ge… lichen Absorptionstheorie berechneten Absorptionscoëfficienten aus der I…

$$p = 100 e^{-kl}.$$

1) CLAUSIUS, POGG. Ann. 72, pag. 188 und 298. 1847; 76, pag 161. 1879; 88, pag 54…
2) STRUTT, Phil. mag. 41, pag. 107, 274 und 447. 1847.
3) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 36, pag. 715. 1889.
4) ABNEY und FESTING, Proc. Roy. Soc. 40, pag. 378. 1880.

1. Russ.

λ	l = 0·009		l = 0·023		l = 0·038	
	p	k	p	k	p	k
0·19 μ	11·7	238·0	—	—	—	—
0·90 μ	19·1	184·0	3·1	151·0	—	—
1·70 μ	44·3	90·5	16·8	77·6	3·9	85·4
4·00 μ	64·4	48·8	34·5	46·3	17·4	46·0
6·50 μ	68·8	46·6	42·5	37·2	26·2	35·2
8·90 μ	67·9	43·0	44·0	35·7	32·0	30·0

Für eine und dieselbe Wellenlänge ist k bei verschiedenen l constant. Der Russ folgt also dem gewöhnlichen Absorptionsgesetz.

2. Magnesiumoxyd.

λ	l = 0·05		l = 0·127		l = 0·264	
	p	k	p	k	p	k
0·90 μ	3·4	67·6	—	—	—	—
1·70 μ	6·2	55·7	3·2	27·1	1·04	17·3
4·00 μ	52·0	13·1	31·9	9·0	9·6	8·9
6·50 μ	41·4	4·1	64·8	3·4	41·6	3·3
8·90 μ	81·2	4·1	75·7	2·2	62·0	1·8
13·65 μ	80·9	4·2	71·9	2·6	61·3	1·9

Hier gilt also das gewöhnliche Absorptionsgesetz nicht.

3. Zinkoxyd.

λ	l = 0·0028		l = 0·093		l 0·43		l = 0·318	
	p	k	p	k	p	k	p	k
0·59 μ	59·1	18·8	—	—	—	—	—	—
0·67 μ	67·1	14·2	33·8	11·7	—	—	—	—
0·90 μ	—	—	52·9	8·6	18·1	6·3	12·6	6·3
1·70 μ	—	—	92·9	0·8	79·6	1·1	69·8	1·1
4·06 μ	—	—	96·0	0·4	94·1	0·3	87·9	0·4
6·50 μ	—	—	92·1	0·9	86·9	0·6	83·7	0·6
8·90 μ	—	—	94·1	0·7	80·9	1·0	71·0	0·1

Auch hier gilt die gewöhnliche Absorption nicht. Die Versuche bestätigen aber weder die Theorie von CLAUSIUS noch die von LORD RAYLEIGH.

3) Diathermansie und Absorption von Gasen und Dämpfen.

α) Allgemeines.

Der erste, welcher Gase auf ihre Diathermansie untersuchte, war FRANZ [1]. Bei seinen Untersuchungen wurde als Wärmequelle ein ARGAND'scher Brenner benutzt. Gemessen wurde mit der Thermosäule. Die Gase wurden in Röhren von 452—900 *mm* Länge eingefüllt, die mit Spiegelglasplatten verschlossen waren. Bei einer Röhre von 900 *mm* Länge waren die durchtretenden Strahlungen für

luftverdünnten Raum (5 *mm*)	100
Wasserstoff	97·395
Kohlensäure	97·14
Sauerstoff	99
Luft	97

[1]) FRANZ, POGG. Ann. 94, pag. 337. 1855.

Bei einer Röhre von 452 *mm* Länge ergab sich entsprechend

luftverdünnter Raum (5 *mm*)	100
Wasserstoff	97·4
Luft	97
Chlor	91·7
Salpetrige Säure	89·5
Bromdampf	80·1

Die nächste, ausführliche Untersuchung in diesem Gebiete rührt von MAG her. Er wendete zunächst als Wärmequelle kochendes Wasser an und ben einen Apparat, bei dem die Wärme nur durch die Gase, gar nicht d Verschlussplatten hindurchzugehen brauchte. Die Beschreibung dieses Appa ist in der Originalabhandlung nachzulesen. Gemessen wurde mit der The säule. Es ergaben sich folgende Werthe für die Diathermansie der Gase 1 Atm. Druck:

Luftverdünnter Raum . . .	100
Luft	88·88
Sauerstoff	88·88
Wasserstoff	85·79
Kohlensäure	80·23
Kohlenoxyd	79·01
Stickoxydul	74·06
Grubengas	72·21
Cyangas	72·21
Aethylen	46·29
Ammoniak	38·88

Bei weiteren Versuchen wurde als Wärmequelle eine Gasflamme be dabei aber die Gase in eine mit Spiegelglasplatten verschlossene Röhre von Länge eingefüllt. Es ergaben sich verschiedene Werthe, je nachdem die R innen geschwärzt, oder nicht geschwärzt war. Es ist klar, dass bei nich schwärzter Röhre durch innere Reflexion eine scheinbar veränderte Diatherm sich ergeben muss. Die Resultate an der geschwärzten Röhre sind alsc sichereren. Es ergaben sich folgende Zahlen für Gase unter 1 Atm. Druck be Gasflamme als Wärmequelle.

	Geschwärzte Röhre	Nicht geschwärzte Röhre
Leerer Raum	100	100
Atmosphärische Luft . .	97·56	85·25
Sauerstoff	97·56	85·25
Wasserstoff	96·43	83·77
Kohlensäure	91·81	78·08
Kohlenoxyd	91·85	72·05
Stickoxydul	87·85	75·50
Grubengas	95·87	76·61
Aethylen	64·10	59·96
Ammoniak	58·12	55·00

Ob die angewendete Luft trocken oder mit Wasserdampf sättigt war, machte keinen Unterschied in der Diathermansie. D Resultat hat sich jedoch bei weiteren Untersuchungen nicht bestätigt (s. w.

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 112, pag. 514. 1861.

In jedem Falle absorbirt die Luft sehr wenig[1]). Die ausführlichsten Untersuchungen in diesem Gebiet rühren von TYNDALL her, die er theils in besonderen Aufsätzen[2]), theils in einem ausführlichen Werk[3]) behandelt hat. In diesen Arbeiten brachte er zunächst die Gase und Dämpfe in innen polirte Messingröhren, die mit Steinsalzplatten verschlossen waren und wendete eine Thermosäule an, die er z. Thl. als Differentialapparat einrichtete. Er liess nämlich die beiden Seiten der Thermosäule von zwei gleichen Wärmequellen bestrahlen und brachte auf die eine Seite ie Röhre mit dem absorbirenden Gas. Als Wärmequelle benutzte er immer inen mit Russ überzogenen Würfel, der auf 100° durch siedendes Wasser eritzt war. Die Gase Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff ergaben eine Aborption von $\frac{1}{3}$%, als sie bei Atmosphärendruck eine Röhre von 4 Fuss englisch = 1·2 *m* erfüllten, also eine Diathermansie von 99·7%. Dagegen gab Aethylen i derselben Röhre bei Atmosphärendruck eine Absorption von 81%, also eine iathermansie von 19%. Eine Untersuchung der Abhängigkeit dieser Absorption n dem Druck (resp. der Dichte) des Gases ergab folgendes:

Aethylen		
Druck	Absorption	Diathermansie
1 Zoll engl. (= 25·4 *mm*)	25 %	75 %
2 Zoll engl. (= 50·8 *mm*)	34·1 %	65·9 %
3 Zoll engl. (= 76·2 *mm*)	39·5 %	60·5 %
4 Zoll engl. (= 101·6 *mm*)	42·8 %	57·2 %
5 Zoll engl. (= 127·0 *mm*)	45·3 %	54·7 %
6 Zoll engl. (= 152·4 *mm*)	49·2 %	50·8 %
7 Zoll engl. (= 177·8 *mm*)	50·6 %	49·4 %
8 Zoll engl. (= 203·2 *mm*)	51·1 %	48·9 %
9 Zoll engl. (= 228·6 *mm*)	52·8 %	47·2 %
10 Zoll engl. (= 254·0 *mm*)	53·3 %	46·7 %
20 Zoll engl. (= 508·0 *mm*)	63·1 %	36·9 %

Die Angabe der procentischen Absorption resp. Diathermansie in vorstehender abelle ist einigermaassen unsicher, da TYNDALL in den ersten Abhandlungen cht angiebt, wie gross die gesammte, ohne Gaszwischenschicht auf die Thermoule fallende Wärmemenge der Wärmequelle ist. Aus diesem Grunde haben e ersten Zahlen TYNDALL's nur einen beschränkten relativen Werth, der auch durch noch mehr verringert wird, dass TYNDALL fast stets mit einer innen olirten Röhre arbeitete, bei der Reflexionen in hohem Maasse stattfinden mussten. us diesem Grunde muss die Angabe einiger relativer Resultate genügen[4]).

Zunächst geht schon aus obiger Tabelle hervor, dass die Absorption durchus nicht der Dichtigkeit, also der Menge der Gase in der Röhre proportional t. Nur bei sehr geringen Dichtigkeiten resp. Drucken findet diese Proportionalität att. Als z. B. in die Röhre von 220 Kubikzoll (3605 cm^3) Inhalt der Reihe ach 1, 2, 3 . . mal je $\frac{1}{50}$ Kubikzoll (0·3278 cm^3) (je 1 Maass) Aethylen von

[1]) Die Versuche von BUFF, POGG. Ann. 158, pag. 177. 1876 sind unrichtig. s. TYNDALL, roc. R. Soc. 30, pag. 10. 1877.

[2]) TYNDALL, 1. Abhandl. Phil. Trans. 1861, pag. 1; POGG. Ann. 113, pag. 1. 1861. — Abhandl. Phil. Trans. 152, pag. 59; POGG. Ann. 116, pag. 1. 1862. — 3. Abhandl. Phil. rans. 1863, pag. 374. — 4. Abhandl. Phil. Trans. 1864, pag. 201. — 5. Abhandl. Phil. rans. 1864, pag. 327.

[3]) TYNDALL, Wärme, 4. Aufl. Braunschweig, Vieweg 1894.

[4]) S. eine Kritik der TYNDALL'schen Resultate bei LECHER und PERNTER WIED. Ann. 12, ag. 180. 1881.

Atmosphärendruck hineingelassen wurden, ergaben sich folgende Absor
(in beliebigem Maasse).

Maasse	Absorption	Maasse	Absorption
1	2·2	9	19·8
2	4·5	10	22·0
3	6·1	11	24·0
4	8·8	12	25·4
5	11·0	13	29·0
6	12·0	14	30·2
7	14·8	15	33·5
8	16·8		

Bis zu dieser Dichtigkeit geht also die Absorption der Dichte propc
So ergaben sich folgende relative Werthe für die Absorptionen von
und Dämpfen bei 1 Atm. Druck und bei 1 Zoll (25·4 *mm*) Druck.

	Absorption bei 1 Atm.	Absorption bei 25·4 *mm* Druck		Absorption bei 1 Atm.	Absor 25·4 *m*
Luft	1	1	Bromwasserstoffsäure	—	1
Sauerstoff	1	1	Stickoxyd	—	1
Stickstoff	1	1	Stickoxydul	355	1
Wasserstoff	1	1	Schwefelwasserstoff	390	2
Chlor	39	60	Sumpfgas	403	
Brom	—	160	Schweflige Säure	710	6
Chlorwasserstoff	62	—	Aethylen	970	6
Kohlenoxyd	90	758	Ammoniak	1195	5
Kohlensäure	90	972			

Die Absorption der 4 ersten Gase wurde nicht bei 25·4 *mm* direkt ge
sondern $= \frac{1}{30}$ der Absorption angenommen, die sie bei 1 Atm. zeigten.

Noch viel stärker sind die Absorptionen bei folgenden Dämpfen. Die
der folgenden Tabelle beziehen sich auf die Absorption einer Atmosphä
als Einheit. Um sie also mit den Zahlen der vorhergehenden Tabelle in E
zu bringen, müssen alle Ziffern bei dem Druck von

	0·1 Zoll	0·5 Zoll	1·0 Zoll
d. i.	2·54 *mm*	12·70 *mm*	25·4 *mm*
multiplicirt werden mit	300	60	30

So ergeben sich folgende Zahlen:

	Absorption bei einem Drucke von 2·54 *mm*	12·70 *mm*	25·4 *mm*
Schwefelkohlenstoff	15	47	62
Methyljodid	35	147	242
Benzol	66	182	267
Chloroform	85	182	236
Methylalkohol	109	390	590
Amylen	182	535	823
Schwefeläther	300	710	870
Alkohol	325	622	—
Ameisenäther	480	470	1075
Essigäther	590	986	1195
Propionsaures Aethyl	596	970	—
Borsäureäther	620	—	—

Auch Ozon zeigte eine stark absorbirende Wirkung.

Da also Dämpfe, in äusserst geringer Menge der Luft beigemengt, schon rhebliche Absorptionen hervorbringen, so versuchte TYNDALL[1]), ob nicht auch ohlriechende Substanzen, die ja in der Luft äusserst fein zertheilt sind, sich urch ihre Absorption für Wärmestrahlen zu erkennen geben. In der That fand r (bezogen auf die Absorption der Luft bei Atmosphärendruck als Einheit) olgende Absorptionen der

wohlriechenden Substanzen	Absorption	wohlriechenden Substanzen	Absorption
Patchouli	30	Orangenöl . . .	67
Sandelholz . . .	32	Thymian	68
Geranium	33	Rosmarin	74
Nelkenöl	34	Lorbeeröl	80
Rosenöl	37	Kamillen	87
Bergamott . . .	44	Cassiaöl	109
Neroli	47	Spike	355
Lavendel	60	Anis	372
Citronenöl . . .	65		

β) Beziehung zwischen der Absorption von Flüssigkeiten und der Absorption ihrer Dämpfe.

In späteren Arbeiten hat TYNDALL[2]) die Absorption der Wärmestrahlen durch Dämpfe noch in verschiedenfacher Weise weiter untersucht, wobei er auch den früheren Mangel dadurch verbesserte, dass er die Absorption resp. Diathermansie in Procenten der durchgelassenen Wärmemenge angab.

Er verglich zunächst die Absorption der Dämpfe mit der der betreffenden Flüssigkeiten und fand folgende Resultate.

Absorption der Wärme, die von einer rothglühenden Spirale herrührt, durch

Substanz	Flüssigkeit von 0·06 *mm* Dicke	Dampf von 12·7 *mm* Druck
Schwefelkohlenstoff . . .	8·4 %	4·7
Chloroform	25·0 %	6·5
Methyljodid	46·5 %	9·6
Aethyljodid	50·4 %	17·7
Benzol	55·4 %	20·6
Amylen	65·2 %	27·5
Schwefeläther	73·5 %	31·9
Essigäther	74·0 %	34·6
Ameisenäther	76·3 %	31·4
Alkohol	78·6 %	28·1
Wasser	86·1 %	—

Es ist also die Reihenfolge der Substanzen nicht dieselbe, ob sie als Flüssigkeiten oder als Dämpfe angewendet wird. TYNDALL zeigt aber, dass man dieselbe Reihenfolge erhält, wenn man die Dämpfe nicht unter gleichem Druck anwendet, sondern unter Drucken, die den Dampfvolumina proportional sind.

---

1) TYNDALL, Wärme, pag. 436.

2) TYNDALL, Phil. Trans. 1864.

DESAINS[1]) hatte schon an Aether und Ameisenäther nachgewiesen, dass ein und dieselbe Menge Substanz dieselbe Absorption ausübt, ob sie nun in flüssigem Zustand (also geringer Dicke) oder in damfförmigem Zustand (also grosser Dicke) angewendet wird. Als Wärmequelle diente zuerst eine Lampe mit Glascylinder, später[2]) eine auf 400° erhitzte Kupferplatte.

Es ergab sich bei der Lampe als Wärmequelle die Absorption durch flüssigen Schwefeläther zu 35%, durch den Dampf desselben Aethers 35·6%, durch flüssigen Ameisenäther 27%, durch den Dampf des Ameisenäthers 29%.

Dabei waren die Dämpfe enthalten in einer Röhre von 1 *m* Länge und 1 *dcm* Durchmesser.

γ) Abhängigkeit der Diathermansie der Dämpfe von der Temperatur und Natur des strahlenden Körpers.

Die folgende Untersuchung von TYNDALL zeigt, wie sich die Absorption resp. die Diathermansie der Dämpfe (bei 12·7 *mm* Druck) ändert, wenn die Wärmequelle verschiedene Temperatur hat.

Absorption der Wärme durch Dämpfe (12·7 *mm* Druck).

Name des Dampfes	Wärmequelle einer Platinspirale			
	Kaum sichtbar glühend	rothglühend	weissglühend	Nahe am Schmelzpunkt
Schwefelkohlenstoff	6·5 %	4·7 %	2·9	2·5
Chloroform	9·1 %	6·3 %	5·6	3·9
Methyljodid	12·5 %	9·6 %	7·8	—
Aethyljodid	21·0 %	17·7 %	12·8	—
Benzol	26·3 %	20·6 %	16·5	—
Amylen	35·8 %	27·5 %	22·7	—
Schwefeläther	43·4 %	31·4 %	25·9	23·7
Ameisenäther	45·2 %	31·9 %	25·1	21·3
Essigäther	49·6 %	34·1 %	27·2	—

Je höher also die Temperatur der Wärmequelle ist, um so grösser wird die Diathermansie der Dämpfe, um so geringer ihre Absorption. Bei einem LESLIE'schen Würfel mit Russ bedeckt und mit siedendem Wasser gefüllt, ergaben sich folgende Werthe:

Name des Dampfes	Absorptionen	Name des Dampfes	Absorptionen
Schwefelkohlenstoff	6·6 %	Amylen	74·1
Methyljodid	18·8 %	Schwefeläther	54·1
Chloroform	21·6 %	Ameisenäther	60·4
Athyljodid	29·0 %	Essigäther	69·9
Benzol	34·5 %		

Schon hieraus ergiebt sich, dass die Absorption auch von der Natur der Strahlen der Wärmequelle, nicht bloss von ihrer Temperatur abhängt. Das ergiebt sich noch mehr aus folgenden Versuchen, in denen einmal die mattblaue Flamme eines Bunsenbrenners, dann eine hellleuchtende Gasflamme als Wärmequelle angewendet wurde. Zum Vergleich sind die Zahlen bei weissglühender Spirale hinzugefügt.

---

[1]) DESAINS, Compt. rend. 64, pag. 1086. 1867; POGG. Ann. 131, pag. 491. 1867.

[2]) DESAINS, Compt. rend. 65, pag. 406. 1867.

Name des Dampfes	Absorption durch		
(12·7 *mm* Druck)	mattblaue Bunsenflamme	Helle Gasflamme	Weissglühende Spirale
Schwefelkohlenstoff . . .	11·1 %	9·8 %	2·9 %
Chloroform	6·2 %	12·0 %	5·6 %
Methyljodid	—	16·5 %	7·8 %
Aethyljodid	14·0 %	19·5 %	12·8 %
Benzol	17·9 %	22·0 %	16·5 %
Amylen	24·2 %	30·2 %	22·7 %
Ameisenäther	33·3 %	34·6 %	25·9 %
Schwefeläther	36·3 %	35·7 %	25·1 %
Essigäther	31·9 %	38·7 %	27·2 %

Eine Kohlenoxydflamme gab folgende Absorptionen in Kohlensäure und Aethylen von verschiedenem Drucke.

Druck	Absorption in Kohlensäure	Aethylen
25·4 *mm*	48·0 %	23·2 %
50·8 *mm*	55·5 %	34·7 %
76·2 *mm*	60·3 %	44·0 %
101·6 *mm*	65·1 %	50·6 %
127·0 *mm*	68·6 %	55·1 %
254 *mm*	74·3 %	65·5 %

Für eine solche Flamme ist also Kohlensäure ein sehr stark absorbirender Körper.

Barret[1]) hat durch Strahlungsversuche die Menge der Kohlensäure in ausgeathmeter Luft bestimmt.

Hoorweg[2]), der nach einer der Magnus'schen ähnlichen Methode gearbeitet atte, erhielt für die Dämpfe folgende Resultate. Es betrug die Absorption

Namen der Dämpfe	Wärmequelle		
	Leslischer Würfel 100°	Erhitzte Kupferplatte	Erhitzter Ziegelstein
Länge der Röhre	50 *cm*	100 *cm*	100 *cm*
Wasserdampf	0 %	2 %	2·3 %
Kohlensäure	1·2	—	—
Schwefelkohlenstoff . . .	1·6	5	—
Leuchtgas	3·5	—	—
Benzol	4	—	—
Methylalkohol	7·2	23	37
Alkohol	9	21	26
Schwefeläther	16·8	19·7	27·5
Essigäther	24	27	32·6
Ameisenäther	—	23·2	28·6

Bei höherer Temperatur absorbiren die Dämpfe die strahlende Wärme etwas rker, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht.

[1]) Barret, Phil. mag. (4) 28, pag. 108. 1864.
[2]) Hoorweg, Pogg. Ann. 155, pag. 385. 1875.

	Absorption von bei 0°	18°
Wasserdampf	2 %	2·2 %
Alkohol	23·3	36

δ) Neuere Versuche.

LECHER und PERNTER[1]) haben in sehr sorgfältiger Weise die Diathermansie einiger Gase und Dämpfe bestimmt, ebenfalls mit der Thermosäule, aber in einem besonders zweckmässig hergerichteten Apparat, wegen dessen auf die Abhandlung verwiesen werden muss. Die Gasschichten hatten bei ihnen eine Länge von 31·0 *cm*, als Wärmequelle diente ein berusstes Kupferblech von 100°. Es ergab sich zunächst, dass trockene Luft überhaupt keine angebbare Absorption ausübt, ebensowenig auch feuchte Luft. Die übrigen Zahlen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Wärmequelle 100°. Länge der Schicht 31·0 *cm*.

Name des Dampfes	Druck	Diathermansie	Name des Dampfes	Druck	Diathermansie
Reine trockene Luft .	760 *mm*	100	Aethylalkohol	7 *mm*	97·25
Feuchte Luft	760 *mm*	100	„	3 *mm*	98·38
Methylalkohol . . .	44 *mm*	99·62	Essigsäure	5 *mm*	92·16
Ameisensäure	145 *mm*	98·55	Schwefeläther	244 *mm*	56·30
Chloroform	70 *mm*	99·50	„	195·2 *mm*	69·24
Kohlenoxyd	744 *mm*	93·40	„	73 *mm*	77·68
Kohlensäure	449 *mm*	92·15	„	41·2 *mm*	87·37
„	340 *mm*	94·41	„	19·0 *mm*	88·32
„	190 *mm*	96·24	„	12·8 *mm*	94·96
„	8 *mm*	99·29	Gährungsbutylalkohol .	3 *mm*	88·27
Aethylalkohol . . .	21 *mm*	93·50	Gährungsamylalkohol .	unmessbar	97·36
„	10 *mm*	96·85	Benzol	42 *mm*	93·81

Aus ihren Resultaten schliessen die Verfasser, dass der eigentlich absorbirende Bestandtheil in der Atmosphäre nicht der Wasserdampf, sondern, wie LECHER später ausführt (s. unten), die Kohlensäure ist.

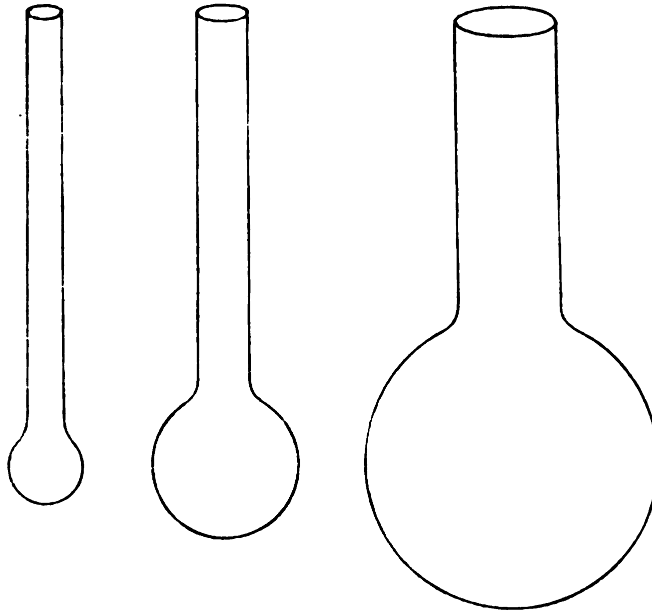
Eine neue Methode zur Untersuchung der Absorption der strahlenden Wärme in Gasen und Dämpfen wurde — wohl angeregt durch die Erfindung des Radiophons — gleichzeitig von TYNDALL[2]) und RÖNTGEN[3]) ausgearbeitet. Die Methode ist allerdings zunächst nur zu qualitativer Erkennung der Absorption und zur Bestimmung der Reihenfolge der Gase und Dämpfe in Bezug auf Diathermansie geeignet, giebt aber bei sorgfältiger Handhabung auch quantitative Resultate. Sendet man Wärmestrahlen intermittirend durch ein Gas, so bewirkt die Absorption periodische Druckzunahmen und Druckabnahmen, die bei passender Anordnung als Töne gehört werden. Zu dem Zweck brachte TYNDALL die Gase resp. Dämpfe in Flaschen von der Form Fig. 536. Als Wärmestrahlen dienten die

[1]) LECHER und PERNTER, WIED. Ann. 12, pag. 180. 1881.

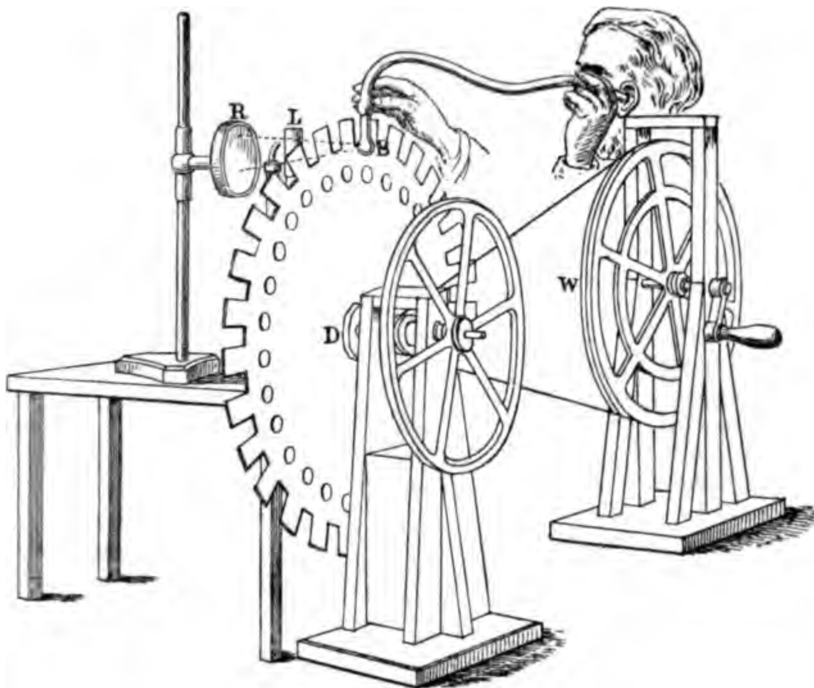
[2]) TYNDALL, Phil. mag. (5) 13, pag. 435. 1882, s. a. TAIT, Nature 26, pag. 639. 1882.

[3]) RÖNTGEN, WIED. Ann. 23, pag. 1, 259. 1884, s. a. HEINE, WIED. Ann. 16, pag. 441. 1882.

von einem versilberten Spiegel zurückgeworfenen Strahlen eines Kalklichts. In Fig. 537 ist L das Kalklicht, R der Silberspiegel, und die Strahlen gehen ab-

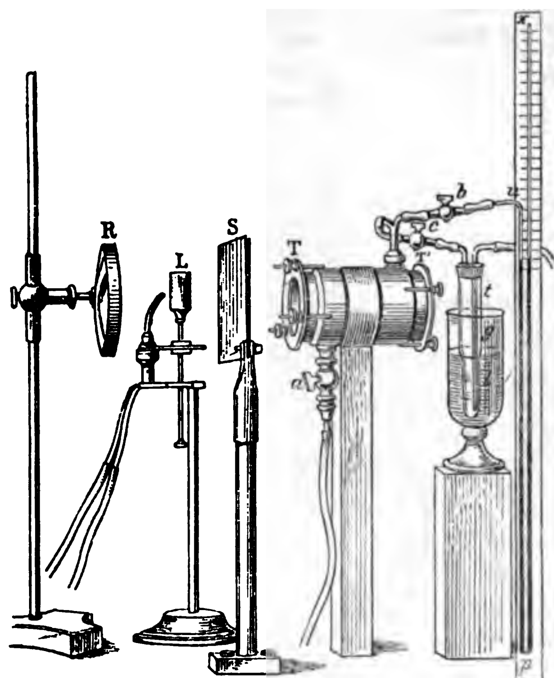


(Ph. 536.)



(Ph. 537.)

echselnd durch die Lücken des rasch gedrehten Rades D und fallen auf die asche B, welche den Dampf oder das Gas enthält. Auf den Hals dieser asche ist ein Kautschukschlauch gesetzt, welcher direkt zum Ohre des Beob-



(Ph. 538.)

achters führt. Man höı her, je nach der Stärk Absorption, lautere ode sere Töne.

Um die Druckänd gen zu messen, wurde Gase und Dämpfe w Fig. 538 in ein Glasrohı hineingebracht, das mit salzplatten verschlossen Dasselbe stand mit (Manometer *up* in V(dung, welches Wasse Flüssigkeit enthielt. Strahlen des Kalklich von dem Spiegel *R* zı geworfen, gingen, wen Schirm *S* umgeschlagen de, durch das Gas un zeugten eine Druckände die an dem Manomete messen wurde. So e TYNDALL folgende Resı

I. Dämpfe.

Name der Flüssigkeit	Siedepunkt	Druckzunahme in *mm* Wasser	Charakter des Tones
1. Schwefeläther	35°	300	Sehr laut
2. Amylenhydrat	30	279	„
3. Aceton	58	267	„
4. Bromäthyl	39	264	„
5. Ameisenäther	55	261	„
6. Essigäther	74	248	„
7. Acetal	104	237	„
8. Allylchlorid	46	235	„
9. Methyljodid	45	233	„
10. Aethylendichlorid . . .	57	217	Laut
11. Aethylnitrat	86	208	„
12. Amylnitrit	99	205	„
13. Butylchlorid	69	185	„
14. Butyläther	121	183	„
15. Ameisensäure	99	180	„
16. Valeral	100	172	„
17. Valerianäther	144	168	„
18. Propylacetat	102	166	„
19. Methylalkohol	—	162	„
20. Aethyljodid	72	148	Mässig
21. Butylbromid	92	134	„
22. Aethylenchlorid	85	127	„
23. Butylacetat	114	120	„
24. Benzol	81	117	„
25. Kohlensäureäthyläther . .	126	108	„

Name der Flüssigkeit	Siedepunkt	Druckzunahme in *mm* Wasser	Charakter des Tones
26. Amylchlorid	102	105	Mässig
27. Chlorpikrin	112	94	"
28. Allyljodid	101	92	"
29. Chloroform	61	89	"
30. Butyljodid	121	88	"
31. Allylalkohol	97	84	"
32. Schwefelkohlenstoff	43	81	"
33. Amylbromid	119	78	"
34. Aethylcyanid	98	77	"
35. Butylalkohol	110	72	Schwach
36. Amylnitrat	147	67	"
37. Aethyloxalat	—	66	"
38. Methylcyanid	82	64	"
39. Tetrachlorkohlenstoff	77	58	"
40. Bromoform	150	44	"
41. Xylol	140	44	"
42. Amylalkohol	130	42	"
43. Amyljodid	146	42	"
44. Terpentinöl	160	39	"
45. Cymol	175	38	"
46. Buttersäure	163	sehr gering	sehr schwach
47. Amylbutyrat	176		
48. Caprylalkohol	180		
49. Valeriansäure	175		
50. Reines Anilin	184		
51. Oenanthinäther	188		
52. Amylvalerianat	196		
53. Salicylsäure	196	sehr schwach	sehr schwach. Wenn die Flüssigkeiten bis zum Sieden gebracht wurden, wurden gewöhnlich Töne gehört.
54. Capronsäure	205		
55. Nitrobenzol	205		
56. Kreosol	210		
57. Menthol	213		
58. Chinolin	238		
59. Eugenol	247		
60. Nikotin	250		
61. Monobromnaphtalin	277		
62. Sebacinäther	308		

II. Gase.

Name des Gases	Druckzunahme in *mm* Wasser	Name des Gases	Druckzunahme in *mm* Wasser
ormethyl	350	Kohlenoxyd	116
ehyd	325	Sauerstoff	5
hylen	315	Wasserstoff	5
wefeläther	300	Stickstoff	5
koxyd	198	Trockene Luft	5
npfgas	164	Feuchte Luft (bei 50° C.)	130
hlensäure	144		

ε) Diathermansie und Absorption des Wasserdampfs und der Kohlensäure.

Während MAGNUS, wie oben erwähnt, keinen Unterschied in der Diathermansie zwischen trockner und feuchter Luft fand, ergab sich bei den Versuchen von TYNDALL eine erheblich grössere Absorption feuchter Luft als trockener, so etwa dass der Wasserdampf in der Luft eine etwa 70 mal grössere Absorption zeigte, als die Luft, in der er vertheilt war. Ueber diese Frage hat sich zwischen MAGNUS und TYNDALL eine langwierige Diskussion erhoben[1]), an deren Schluss endlich MAGNUS die Erklärung der TYNDALL'schen Resultate darin zu finden glaubte, dass sich in den Röhren von TYNDALL durch das Einblasen feuchter Luft die Feuchtigkeit z. Thl. an den Wänden verdichtet (Vaporhäsion) und dass dadurch eine Erkaltung der Luft eintritt, die von TYNDALL fälschlich als eine Wärmeabsorption angesehen wurde. Obwohl diese Erklärung von MAGNUS sicher richtig ist, haben doch spätere Untersuchungen gezeigt, dass der Wasserdampf doch ein wirkliches Absorptionsvermögen für die strahlende Wärme besitzt. Zunächst zeigte HOORWEG[2]), dass die grossen Absorptionen des Wasserdampfs, die TYNDALL gefunden hatte, thatsächlich durch Vaporhäsion zu erklären seien, dass aber die ganz unmerkliche Absorption, die MAGNUS behauptete, nur dadurch sich zeigte, dass die Luftsäule bei MAGNUS zu kurz war. Die gesammte Ablenkung der Galvanometernadel hätte durch den Wasserdampf bei MAGNUS nur 0·08° betragen, während er höchstens 0·1° beobachten konnte. HOORWEG fand bei verschiedenen Längen der Versuchsröhre folgende Absorptionen in Procenten:

Namen	Länge der Versuchsröhre		
	9 *cm*	50 *cm*	100 *cm*
Wasserdampf	unmerklich	1·6 %	2 %
Alkoholdampf	9 %	17 %	21 %

Bei verschiedenen Wärmequellen erhielt er in einer Röhre von 1 *m* Länge folgende Absorptionen

Namen	LESLIE'scher Würfel	Erhitzte Kupferplatte	Erhitzter Ziegelstein	Leuchtende Flamme	Bunsenbrenner
Wasserdampf ...	3 %	2·2 %	2·3 %	0·4 %	unmerklich
Alkoholdampf ...	27 %	28 %	26 %	9·7 %	6 %

Durch sehr sorgfältige Versuche fand dann HAGA[1]), dass die Absorption des Wasserdampfs von der Wärme, die ein schwarzer LESLIE'scher Würfel bei 100° ausstrahlt, folgende Beträge hat. In einer Länge einer Luftsäule von

	19 *cm*	29 *cm*
beträgt die Absorption	0·61 %	0·86 %

[1]) TYNDALL, POGG. Ann. 114, pag. 632. 1861. — MAGNUS, POGG. Ann. 114, pag. 635. 1861. — TYNDALL, Phil. mag. (4) 23, pag. 252. 1862. — MAGNUS, Berl. Ber. 1862, pag. 569. — TYNDALL, Phil. mag. (4) 25, pag. 200. 1863. — MAGNUS, POGG. Ann. 118, pag. 575. 1863. — TYNDALL, Phil. Trans. 153, pag. 1. 1863; Phil. mag. (4) 26, pag. 44. 1863. — MAGNUS, POGG. Ann. 121, pag. 174 u. 186. 1864. — TYNDALL, Phil. mag. (4) 32, pag. 118. — WILD, POGG. Ann. 129, pag. 57. 1866. — MAGNUS, POGG. Ann. 127, pag. 613. 1865; 130, pag. 207. 1862. — TYNDALL, Phil. mag. (4) 33, pag. 425. 1867; NEUMAYER, Phil. mag. (4) 31, pag. 510. 1866. — SORET, Phil. mag. (4) 32, pag. 478. 1866. — WILD, NEUMAYER und SORET sprachen sich für TYNDALL gegen MAGNUS aus.

[2]) HOORWEG, POGG. Ann. 155 pag. 385. 1875.

[3]) HAGA, POGG. Ann. 160, pag. 31. 1877; s. die Bemerkungen dazu von HOORWEG; Journ. de phys. 6, pag. 153. 1877.

bei 17—18° C. Danach würden in einer feuchten Luftsäule von 1 *m* Länge 3·1% der Wärme absorbirt werden.

Viel geringere Werthe der Absorption des Wasserdampfs erhielten dann wieder LECHER und PERNTER[1]). Bei einer Wärmequelle von 100° und bei einer Länge der feuchten Luftschicht von 31·0 *cm* konnten sie mit einer empfindlichen Thermosäule überhaupt keine Absorption der feuchten Luft (ebensowenig auch der trocknen Luft) constatiren. Sie schliessen sich der Ansicht von MAGNUS an, dass die TYNDALL'schen Resultate durch Vaporhäsion hervorgebracht seien[2]).

Nach einer ganz anderen, oben pag. 208 angegebenen Methode untersuchten später TYNDALL[3]) und RÖNTGEN noch einmal dieselbe Frage nach der Absorption der Wärmestrahlen in feuchter Luft, nämlich nach der Methode der Messung der Druckänderung, die in dem Gase durch Wärmeabsorption entsteht. Beide Forscher kamen zu dem Resultat, dass feuchte Luft ganz merklich die strahlende Wärme absorbirt. RÖNTGEN[4]) insbesondere wendete alle erdenklichen Vorsichtsmaassregeln an, um sichere Resultate zu erzielen. Er erhielt folgende Druckzunahmen (in *mm* Wasser) bei feuchter Luft, die bei 0° und bei 12° gesättigt ist, mit verschiedenen Wärmequellen:

I. Luft, die bei 0° mit Wasserdampf gesättigt ist.

Wärmeqnelle	Druckzunahme in *mm*	Wärmequelle	Druckzunahme in *mm*
BUNSEN'sche Flamme . . .	2·18	Glaskolben mit siedendem Wasser (100)	0·17
Knallgaslampe	1·70	Becherglas mit Kältemischung.	0
Glaskolben mit siedendem Anilin (182)	0·52		

II. Luft, die bei 12° mit Wasserdampf gesättigt ist.

Wärmequelle	Druckzunahme in *mm*
BUNSEN'sche Flamme . . .	3·35

III. Luft, die bei — 15° mit Wasserdampf gesättigt war.

Wärmequelle	Druckzunahme in *mm*
BUNSEN'sche Flamme . . .	0·94

IV. Trockene Luft, aber mit ihrem Kohlensäuregehalt.

Wärmequelle	Druckzunahme in *mm*
BUNSEN'sche Flamme . . .	2·35
Knallgaslampe	0·83
Siedendes Anilin	0·07
Siedendes Wasser	0

[1]) LECHER und PERNTER, WIED. Ann. 12, pag. 150. 1881.

[2]) Aus atmosphärischen Erscheinungen suchte HILL (Proc. Roy. Soc. 33, pag. 216. 1882) zu zeigen, dass Wasserdampf das Hauptabsorbens ist.

[3]) TYNDALL, Phil. mag. (5) 13, pag. 435. 1882.

[4]) RÖNTGEN, WIED. Ann. 22, pag. 1. 1884.

Nach derselben Methode mit unwesentlichen Aenderungen hat HEINE[1]) eine Reihe von Gasmischungen untersucht, wobei er als Wärmequelle einen Bunsenbrenner mit Schornstein anwendete. Die Gase befanden sich in einer 70·27 *mm* langen, innen hochpolirten Messingröhre mit Steinsalzplatten als Verschluss. Die Druckänderungen (in *mm* Wasser) waren folgende:

I. Mischungen von Luft und Kohlensäure.

Gehalt an CO_2	Druckänderung in *mm* Wasser	Gehalt an CO_2	Druckänderung in *mm* Wasser
100 §	49·5 *mm*	1·098 §	26·3 *mm*
68·660	45·4	0·517	21·0
47·142	42·6	0·244	15·3
32·368	40·7	0·115	10·8
22·223	38·7	0·054	7·2
10·477	36·1	0·026	4·5
4·939	34·0	0·012	2·5
2·328	31·0	0·000	0·0

II. Mischungen von Wasserstoff und Kohlensäure.

Gehalt an CO_2	Druckänderung in *mm* Wasser	Gehalt an CO_2	Druckänderung in *mm* Wasser
100·000 §	50·1	10·477 §	8·2
68·660	25·1	4·939	7·2
47·142	17·5	2·328	6·1
32·368	13·3	0·517	4·1
22·223	10·7	0·000	0·0
15·259	9·2		

Die Methode wurde von HEINE auch umgekehrt benutzt, um aus der Absorption auf den Procentgehalt der Luft an Kohlensäure zu schliessen, und zwar mit gutem Erfolge[2]).

KEELER[3]) hat ebenfalls die starke Absorption der Kohlensäure auch für dunkle Wärmestrahlen nachgewiesen, während die Kohlensäure für die leuchtenden Strahlen durchsichtig ist.

ANGSTRÖM[4]) hat in einer der ursprünglichen TYNDALL'schen ähnlichen Anordnung, aber mit Anwendung des Bolometers die Absorption der Kohlensäure und des Wasserdampfs bei verschiedenen Drucken untersucht, indem er als Wärmequelle einen Argandbrenner, theils direkt, theils nach Durchstrahlung einer Schicht von Magnesiumoxyd von 0·1 oder 0·2 *mm* Dicke anwendete.

Seine Resultate sind folgende, wobei die Strahlung der Lampe direkt mit L, die Strahlung durch die dünnere Magnesiumoxydschicht mit M_2, die durch die dickere mit M_1 bezeichnet ist

1. Kohlensäure.

Druck	Absorption in Procenten			Druck	Asorption in Procenten		
	L	M_2	M_1		L	M_2	M_1
0 *mm*	—	—	—	99·6	6·6	11·2	9·4
26	3·7	7·2	6·8	404·8	8·3	15·9	14·4
50·7	4·1	9·2	8·2	771·5	9·9	17·7	16·3

[1]) HEINE WIED. Ann. 16, pag. 441. 1882.

[2]) Aehnliche Messungen liegen vor von MAC GREGOR, Proc. Edinb. Soc. 12, pag. 24. 1883.

[3]) KEELER, Sill. Journ. of sc. 28, pag. 190. 1884.

[4]) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 39, pag. 267. 1890.

Da er die Intensitätscurve der Gesammtstrahlung von L, M_2, M_1 spektrobolometrisch bestimmt hatte, so konnte er daraus schliessen, dass die Absorptionsbanden der Kohlensäure ungefähr bei der Wellenlänge 3·5 μ liegen.

2) Wasserdampf.

Bei 10 *mm* Druck zeigte Wasserdampf folgende Absorption in Procenten der Gesammtwärme

Wärmequelle	L	M_2	M_1
Absorption .	1·6 %	2·25 %	3·2 %

Die Absorption durch eine so dünne Schicht Wasser ist also sehr klein[1]).

Bei reiner, trockner Luft fand er Absorptionen von 0·12—0·28 %. Vollständig lassen sich alle Fragen über Diathermansie natürlich nur lösen durch Bestimmung derselben für die einzelnen Wellenlängen. Ueber diese Untersuchungen s. den Abschnitt »Ultrarothe Spectra«.

d) Bestimmung des Verhältnisses zwischen Emissionsvermögen und Absorptionsvermögen.

Während die bisher angeführten Resultate sich wesentlich auf das Emissionsvermögen der Körper für sich, oder auf das Absorptionsvermögen für sich bezogen, muss nach dem KIRCHHOFF'schen Gesetz das Verhältniss des Emissionsvermögens zum Absorptionsvermögen für alle Körper bei derselben Temperatur und derselben Wellenlänge einen und denselben Werth, also einen von der Natur der Substanz unabhängigen Werth haben. Kennt man diesen Werth, so kann man aus dem gemessenen Emissionsvermögen das Absorptionsvermögen und umgekehrt bestimmen.

Leider lässt sich aber diese Grösse nur bestimmen, wenn man ein bestimmtes Strahlungsgesetz (s. u.) annimmt.

CHRSTIANSEN[2]) stellte zu diesem Zweck folgende Betrachtungen an.

Eine kleine Fläche ds sendet in der Zeiteinheit nach einer andern Fläche ds' eine Wärmemenge d^2w, deren Wellenlänge zwischen λ und $d\lambda$ liegt

$$d^2w = \frac{h\,ds\,ds'}{r^2} \cos\vartheta \cos\vartheta' d\lambda,$$

wo $h = f(T, \lambda, \vartheta)$, r der Abstand ds ds, ϑ und ϑ' die Winkel zwischen r und den Normalen von ds und ds' sind.

Für schwarze Körper und annäherungsweise auch für Metalle ist h nur Function von λ und T.

Daher ist die Wärmemenge, die von ds nach allen Seiten ausgesendet wird:

$$\pi h\,ds\,d\lambda$$

und die ganze von ds ausgesandte Wärme ist

$$dW = \pi\,ds \int_0^\infty d\lambda\,h.$$

Setzt man nach STEFAN (s. unten)

$$h = T^4 f(\lambda)$$

und bezeichnet man

$$\pi \int_0^\infty d\lambda\,f(\lambda) = e,$$

so ist

$$dW = e\,T^4\,ds.$$

---

1) S. auch Versuche von HUTCHINS, Sill. Journ. (3) 43, pag. 357. 1892.

2) CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 9, pag. 267. 1883.

e ist dann das Ausstrahlungsvermögen der betrachteten Oberfläche. Bezeichnet man das Absorptionsvermögen der Fläche mit a, so ist nach KIRCHHOFF

$$\frac{h}{a} = J = \varphi(\lambda).$$

Es ist daher auch $\pi \int h d\lambda = \pi \int a J d\lambda = e T^4$, also

$$\frac{e}{a} = \frac{\pi}{T^4} \int_0^\infty J d\lambda.$$

Das Verhältniss $\frac{e}{a}$, welches $= A$ gesetzt werden soll, ist für alle Körper dasselbe bestimmt also die Grösse $\int J d\lambda$. Es ist

$$\int_0^\infty J d\lambda = \frac{AT^4}{\pi}.$$

Wenn nun ein Körper L, dessen Oberfläche s, Emissionsvermögen e, Absorptionsvermögen a ist, von einer geschlossenen Fläche M umgeben ist, für welche s' e' a' die entsprechenden Grössen sind, und wenn L die Temperatur T, M die Temperatur T' hat und der Abstand immer nahezu derselbe ist, so findet man, indem man die Reflexionen und Absorptionen berücksichtigt, dass die ganze durch Strahlung von L nach M übergegangene Wärmemenge ist:

$$S = \frac{s(ea'T^4 - e'aT'^4)}{a' + (1 - a')\frac{as}{s'}}.$$

Da nun $\frac{e}{a} = \frac{e'}{a'} = A$ ist, so ist

$$S = \frac{saa'A}{a' + (1 - a')a\frac{s}{s'}}(T^4 - T'^4).$$

Dies gilt für diffus reflektirende Flächen. Sind die Flächen dagegen spiegelnd, so wird

$$S' = \frac{saa'A}{a + a' - aa'}(T^4 - T'^4).$$

Aus diesen Formeln kann man berechnen, wie gross die Ausstrahlung zwischen einer Kreisscheibe und einer mit ihr parallelen unendlichen Wand ist. Sie ergiebt sich, wenn

$$\varphi(d) = 1 - 2\frac{d}{R}\sqrt{1 + \frac{d^2}{R^2}} - 2\frac{d^2}{R^2}$$

gesetzt wird (d-Abstand, R-Radius der Kreisscheibe)

$$S = \pi A a(T^4 - T'^4)R^2[1 - a(1 - a')][\varphi_1 + (1 - a)(1 - a')]\varphi_2 \ldots.$$

wo $\varphi_1 = \varphi(d)$, $\varphi_2 = (2d)$ u. s. w. ist.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit der Platte wurde gemessen, der Antheil der Leitung eliminirt und es ergab sich so für eine mit Russ bezogene Fläche

$$A = 1{\cdot}21 \cdot 10^{-12}.$$

Dies ist also unter Zugrundelegung des STEFAN'schen Gesetzes der absolute Werth von $\frac{e}{a}$. Eine absolut schwarze Fläche von 100° strahlt daher pro *sec* gegen eine Fläche von 0° pro *cm*

$$A(373^4 - 273^4) = 0{\cdot}0167.$$

Diese letztere Grösse war für Glas von LEHNEBACH[1]) direkt mittelst einer

[1]) LEHNEBACH, POGG. Ann. 151, pag. 108. 1874.

eiscalorimetrischen Methode bestimmt worden. Er hatte für diese Grösse, die er mit $h_{100} - h_0$ bezeichnet, den Werth 0·01503 bestimmt. Daraus ergiebt sich die Absorption des Glases zu $a = \frac{0\cdot01503}{0\cdot0167} = 91\cdot7\%$.

Für eine mit Fuchsin überzogene Platte fand CHIRSTIANSEN so das Absorptionsvermögen zu 52·4%.

G. B. RIZZO[1]) hat in jüngster Zeit eine quantitative Prüfung des KIRCHHOFF-Gesetzes vorgenommen, indem er ein Kobaltglas bis zur Rothgluth erhitzte und sowohl seine Emission wie seine Absorption gegenüber den Strahlen eines AUER-Gasglühlichts spectrobolometrisch mass. Die Messungen erstreckten sich nur auf den sichtbaren Bereich der Wellenlänge von 0·560 μ bis 0·685 μ, gaben aber nicht die vom KIRCHHOFF'schen Gesetze verlangte Proportionalität zwischen Emission und Absorption. Ob dies an Fehlern der Beobachtung oder der Methode liegt, lässt sich aus dem kurzen Referat in den Beiblättern, das mir allein vorliegt, nicht ersehen. Jedenfalls ist eine derartige Prüfnng des KIRCHHOFF-schen Gesetzes und überhaupt eine gleichzeitige Messung von Emission und Absorption aus mehrfachen Gründen von hervorragender Wichtigkeit.

VIII. Ultrarothe Spectra.

A. Sonnenspectrum.

1) Linien und Banden im ultrarothen Sonnenspectrum.

Die Untersuchung des ultrarothen Sonnenspectrums auf FRAUNHOFER'sche Linien ist viel schwerer, als die Untersuchung des sichtbaren oder ultravioletten Spectrums, weil das hauptsächlichste Hilfsmittel zu dieser Untersuchung — abgesehen vom Auge — nämlich die Photographie zunächst versagt. Man hat die Untersuchung trotzdem auf verschiedenfache Weise ausführen können, nämlich

1) Durch Bestimmung der Erwärmung einer Thermosäule oder eines Bolometers in den einzelnen Theilen des ultrarothen Sonnenspectrums, wobei dunkle Linien oder Banden sich durch besonders geringe oder gar keine Erwärmung erkennbar machten. Diese Methode erfordert viele Mühe und Zeit und sie kann naturgemäss nur solche Linien und Banden deutlich anzeigen, deren Breite nicht klein ist im Verhältniss zur Fläche der prüfenden Thermosäule oder des Bolometers. Wichtig ist also, für diese Messungen das Thermoelement oder das Bolometer linear und möglichst fein zu machen.

2) Durch Anwendung verschiedener Hilfsmittel, durch welche es gelingt, das ultrarothe Spectrum zum Theil doch direkt oder indirekt zu photographiren. Letztere Methoden geben natürlich das genaueste Bild des Spectrums, sie lassen sich aber bisher nicht über die Wellenlänge $\lambda = 1\cdot2\mu$ anwenden, so dass unsere Kenntniss des Sonnenspectrums für grössere Wellenlängen nur durch die Methode 1) erlangt ist.

Von Versuchen, das ultrarothe Spectrum in photographischer oder ähnlicher Art zu fixiren, liegen folgende vor.

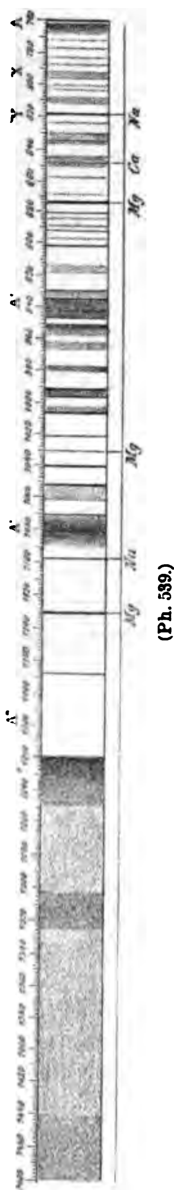
JOHN HERSCHEL[2]) schlug 1840 folgende Methode vor. Er berusste einen Papierstreifen und tränkte ihn dann mit Alkohol oder Aether. Wenn er dann auf den noch feuchten Streifen ein Sonnenspectrum entwarf, so entstanden durch die verschiedene Verdampfung helle und dunkle Streifen. So konnte er im Ultraroth Minima erkennen. Doch sind die Streifen sehr diffus.

---

[1]) RIZZO, Atti R. Acc. di Torino 29, pag. 292. 1893/94.

[2]) HERSCHEL, Phil. Mag. (3) 16, 1840.

Direkte Photographie von ultrarothen Strahlen erhält man nach dei gang von E. BECQUEREL[1]), wenn man hinreichend lange auf eine Dague platte, die vorher kurz belichtet war, das Spectrum entwirft. Auf diese konnte DRAPER[2]) 1843 durch Photographie die ultrarothen Strahlen, die α, β, γ bezeichnete, erhalten.


(Ph. 539.)

WATERHOUSE[3]) imprägnirte die photographische S wie es VOGEL gelehrt hatte, mit einer blauen Farbe, sei zuerst dem diffusen Licht aus und konnte dann auf ihr, das Sonnenspectrum darauf warf, noch weit im Ultr Wirkungen erzielen. Er erhielt ultrarothe Strahlen, die von *A* im Ultrarothen entfernt waren, wie die Linie sichtbaren Spectrum.

Diese Methode wurde dann von ABNEY[4]) wesentli vollkommnet. Er präparirte sich eine für ultrarothe S empfindliche Schicht und wandte sie dazu an, um sow prismatische, wie das Beugungsspectrum der Sonne zu graphiren. Er erhielt im letzteren Spectrum von *A* Stelle 0·980 μ etwa 180 Streifen[5]).

Seine photographische Schicht stellte er auf folgende her. Es wurde zunächst ein normales Collodium nach den Formeln hergestellt.

Pyroxylin 16 Grain . . . . (1·088 *g*
Aether (0·725 spec. Gew.) 4 Unzen . (113·6 *gr*)
Alkohol (0·820 spec. Gew.) 2 Unzen . (56·8 *gr*)

Dies wird gemischt und nach einigen Tagen de 320 Grain (21·75 *gr*) reines Bromzink werden in ½— (14—28 *gr*) Alkohol zusammen mit 1 Drachme (1·77 *g* petersäure gelöst. Davon werden 3 Unzen (85·2 *gr* Collodium zugesetzt und es wird filtrirt. 500 Grain (3 Silbernitrat werden in möglichst wenig heissem Wasser löst und 1 Unze (28·4 *gr*) siedender Alkohol hinzu Dies wird langsam in das langsam erwärmte Collodium tropft. Die weitere Herstellung der Platten ist in d handlung nachzusehen.

Eine ganz andere Methode der Fixirung des ultra Spectrums beruht auf der Eigenschaft der ultrarothen St dass sie das Phosphorescenzlicht von phosphorescirende stanzen auslöscht. Entwirft man also auf eine leuch phosphorescirende Platte das rothe und ultrarothe Spe so werden alle Stellen, die von Strahlen getroffen w dunkel, während die von FRAUNHOFER'schen Linien getro Stellen hell bleiben. Man sieht daher die Linien h dunklem Grunde. Diese Eigenschaft der ultrarothen St

[1]) E. BECQUEREL, Ann. chim. et phys. (3) 6, pag. 314. 1843; 22, pag. 249. 1843

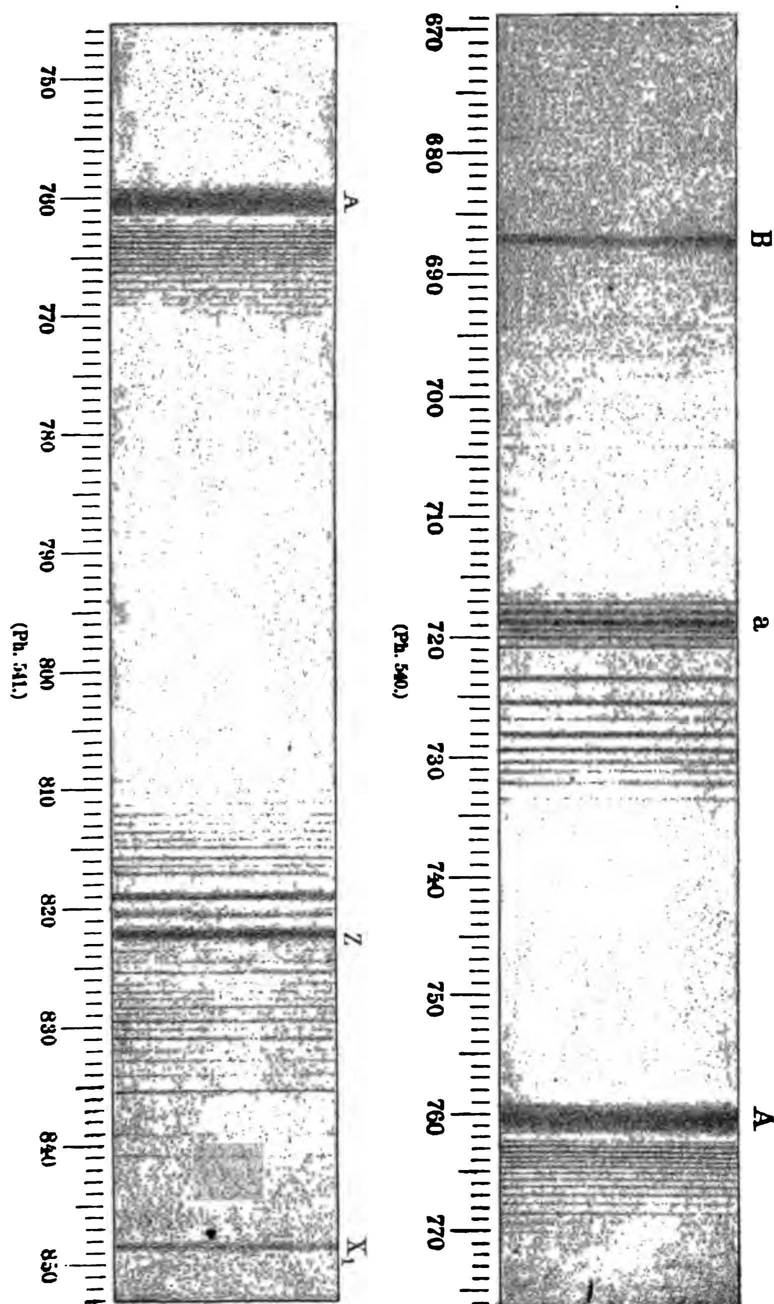
[2]) DRAPER, Phil. mag. (3) 29, pag. 1843.

[3]) WATERHOUSE, Proc. Asiatic Soc. of Bengal Nov. 1875.

[4]) ABNEY, Phil. Trans. 171. 1880; Proc. Am. Acad. 1881.

[5]) Eine Notiz von BURBANK (Phil. Mag. (5) 25, pag. 391. 1883) besagt, dass mehr Linien als ABNEY auf photographischem Wege erhalten habe. Doch ist keine Angabe zu finden.

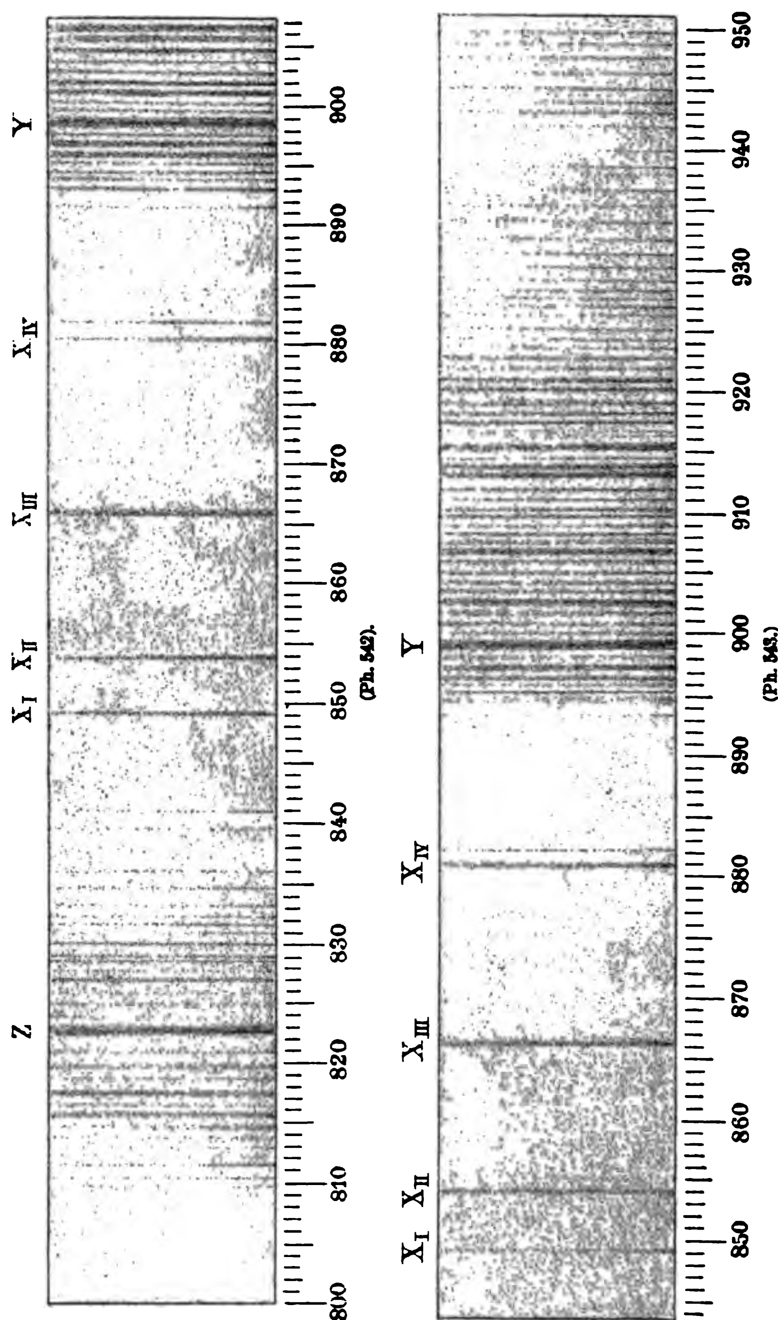
ıt zuerst von E. BECQUEREL[1]) erkannt und angewendet worden. Sie wurde ann in sehr ausführlicher Weise von dessen Sohne H. BECQUEREL[2]) benutzt, m eine Zeichnung des Sonnenspectrums und anderer Spectren herzustellen. 'on dem normalen Spectrum, das er entworfen, giebt Fig. 539 eine Ansicht.



[1]) BECQUEREL, Compt. rend. 77, pag. 30. 1870; 83, pag. 249. 1876; Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 5. 1877.

[2]) H. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 1. 1883.

Nach dem Vorschlag von LOMMEL[1]) wurde dann das so erzeugte phosp graphische Bild direkt photographirt, was schon DRAPER[2]) gethan hatte, jedoch scharfe Linien zu erhalten. Dies ist von FOMM[3]) sowohl für das



[1]) LOMMEL, WIED. Ann. 40, pag. 681. 1890.
[2]) DRAPER, Phil. Mag. (5) 11, pag. 160. 1881.
[3]) FOMM, Phosphorophotographie des Sonnenspectrums, Dissert. München 1890.

atische, wie für das Beugungsspectrum der Sonne ausgeführt worden. Er onnte so ihre hauptsächlichsten Linien bis zur Wellenlänge 0·950 photographiren. e Fig. 541—543 geben das normale Spectrum von B (0·687 μ) bis 0·980 μ eder. Dieses Spectrum stimmt mit dem von ABNEY erhaltenen überein, nur ss ABNEY noch weiter geht, bis λ = 1·075. Durch Extrapolation fand er noch nien bis 1·24 μ. Mit dem BECQUEREL'schen Spectrum stimmt es gar nicht erein.

Die andere Methode, durch thermoskopische Apparate das ultrarothe nnenspectrum abzusuchen, wurde schon von FIZEAU und FOUCAULT[1]) 1847 gewendet. Sie machten auch, indem sie künstlich Interferenzen hervorbrachten, e ersten Messungen von Wellenlängen im Ultraroth; sie kamen bis zu den ellen 1·320 μ und 1·445 μ. MOUTON[2]) zeigte, durch eine ähnliche Methode, ss im Sonnenspectrum noch Wellenlängen von 1·48μ vorkommen, und PRINGS-IM[3]) wies eine solche von etwa 1·52 μ nach

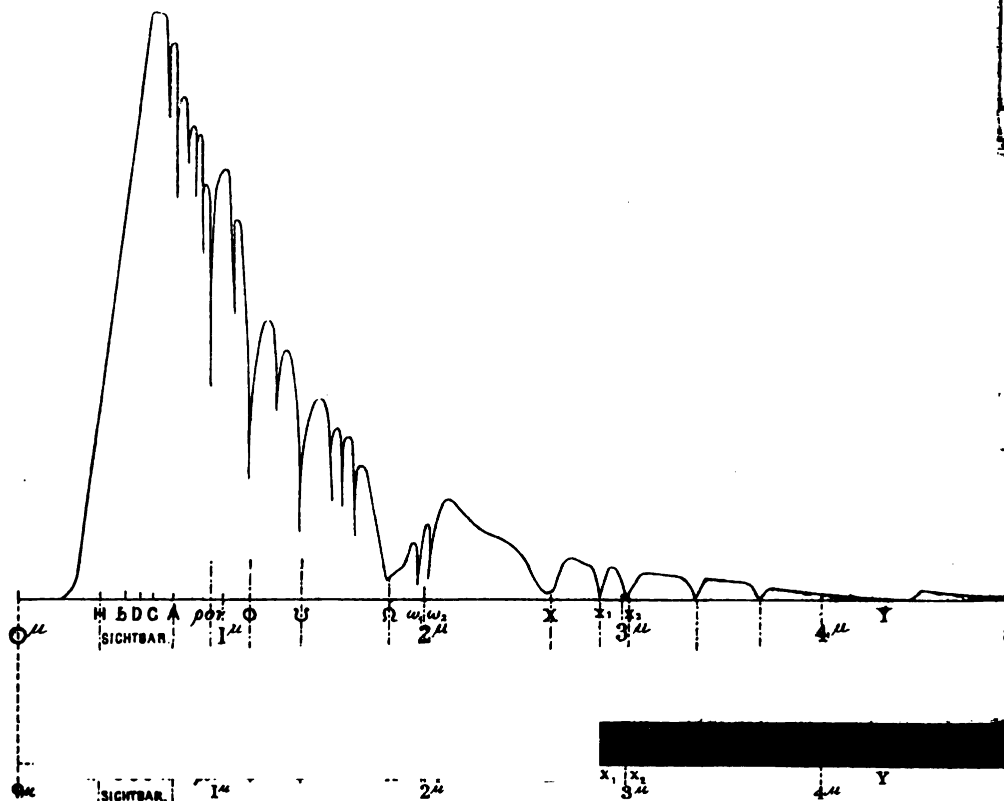
DESAINS[4]) untersuchte seit 1868 das Sonnenspectrum mit Hilfe einer Thermo-ule. Er fand eine Reihe von Maxima und Minima, die zum Theil FRAUN-OFER'sche Linien waren, zum Theil von der Absorption der Atmosphäre herrühren. r dehnte allmählich seine Untersuchungen sehr weit ins Ultrarothe aus und ab[5]) 1882 und 1883 die Lage einer Zahl von dunklen Linien im Ultrarothen an. AMANSKY[6]), der mit sehr grossen Lichtkegeln arbeitete, die er durch das Prisma rlegte, fand 3 dunkle Banden im Spectrum. Der Spalt war in seinen Unter-chungen bei dem Glasprisma ½ *mm*, bei dem Steinsalzprisma ½ *mm* breit. Die mpfindlichkeit war so gross, dass ein Bunsenbrenner in 55 *cm* Abstand von dem *mm* breiten Spalt eine Ablenkung der Multiplikatornadel von 68 *sc* bei einem Ab-tand zwischen Spiegel und Scala von 2500 *mm* gab. Bei der Beobachtung wurde nächst die Thermokette auf die D-Linie gestellt und dann um je 1 *mm* verschoben. s ergaben sich deutlich Minima der Wärmewirkung, als die Thermosäule um 10, 2, 15, 18 *mm* von der D-Linie entfernt war. Dass diese nicht auf der Absorption es Glases beruhen, ergab sich dadurch, dass sie sich im Kalklicht nicht zeigten. ieselben Minima ergaben sich auch bei Anwendung von Steinsalzlinien. ebrigens waren die Minima an Lage und Stärke an verschiedenen Tagen twas verschieden, woraus der Verfasser schliesst, dass sie von der Absorption es Wasserdampfs in der Atmosphäre herrühren.

Am weitesten gelangte LANGLEY[7]) in Bezug auf das Studium des Sonnen-pectrums, welches er sowohl prismatisch, wie durch das Gitter erzeugte und olometrisch untersuchte. Die äusserste grosse Bande, deren Wellenlänge er nächst bestimmen konnte, hatte die Wellenlänge 1·81 bis 1·87 μ. Sie wurde von ihm mit Ω bezeichnet. Darüber hinaus fand er noch einige schwache aber bestimmte Linien, bei 1·98—2·04 μ. Das Sonnenspectrum dehnt sich nach seinen ersten Beobachtungen sicher bis 2·70 μ aus. Während er aber 1882 und 1883

---

1) FIZEAU und FOUCAULT, Compt. rend. 15, pag. 447. 1847.
2) MOUTON, Compt. rend. 89, pag. 295. 1879.
3) PRINGSHEIM, WIED. Ann. 18, pag. 42. 1883.
4) DESAINS, Compt. rend. 67, pag. 197. 1868; 70, pag. 985. 1870; 94, pag. 1144. 1882.
5) DESAINS, Compt. rend. 95, pag. 434. 1882; 97, pag. 689 u. 732. 1883.
6) LAMANSKY, POGG. Ann. 146, pag. 200. 1872.
7) LANGLEY, WIED. Ann. 19, pag. 226, 384. 1883; 22, pag. 598. 1884, s. a. Sill. Journ. 28, pag. 163. 1889.

nur bis $\lambda = 2{\cdot}8\ \mu$ etwa gehen konnte, gelang es ihm später[1]) 1888 nach seiner Angabe etwa 10 mal so weit zu kommen, nämlich bis zur Wellenlänge $\lambda = 28\ \mu = 0{\cdot}018$ *mm*. Das erreichte er dadurch, dass er die einfallenden Strahlen vor dem Auffallen auf den Spalt des Spectrobolometers durch ein Steinsalzprisma zerlegte und nur den ultrarothen Theil ausblendete. In dem Spectrum wurden einige Absorptionsbanden von terrestrischem Ursprung gefunden, die ziemlich



(Ph. 544.)

verwaschen waren. Das nach seinen Angaben entworfene normale Spectrum mit der Intensitätscurve zeigt, bis $\lambda = 5\ \mu$, Fig. 544.

In allerjüngster Zeit hat LANGLEY[2]) die bolometrische Aufnahme des Sonnenspectrums noch wesentlich verfeinert. Er wendet einen Bolometerdraht von $\frac{1}{500}$ *mm* Dicke an und lässt die Ausschläge des Galvanometers, wenn er den Draht durch ein von einem Steinsalzprisma entworfenes Spectrum führt, photographisch sich selbst registriren. Er findet so Tausende von Linien an Ultraroth, die grösstentheils von der Atmosphäre herrühren. Durch eine eigene, nicht ausführlich angegebene Methode gelingt es, die Intensitätscurve sofort automatisch aufzeichnen zu lassen.

1) LANGLEY, Phil. Mag. (5) 26, pag. 505. 1888.
2) LANGLEY, Compt. rend. 119, pag. 383. 1894.

…hauptsächlichsten beobachteten dunklen Linien und Banden im ultrarothen Sonnenspectrum sind folgende.

Becquerel	Abney	Lommel-Fomm	Desains	Langley
A	0·7600 *A*	0·760 *A*		
	0·7600—0·7624	0·762		
	0·7621	0·7622		
	0·7632	0·7624		
	0·7636	0·7630		
	0.7640	0·7632		
	0·7634	0·7638		
	0·7649 (5 Linien)	0·7641		
	0·7653 (6 Linien)	0·8648		
	0·7658 (6 Linien)	0·7652		
	0·7661 (6 Linien)	0·7656		
	0·7669 (6 Linien)	0·7660		
	0·7674 (6 Linien)	0·7662		
	0·7680 (6 Linien)	0·7668		
	0·7686 (5 Linien)	0·7674		
	0·7693 (4 Linien)	0·7680		
		0·7685		
	0·7700 (3 Linien)	0·770		
	0·7717 (3 Linien)			
	0·7783 (1 Linie)			
	0·7654 (3 Linien)			
	0·7776 (3 Binien)			
	0·7836 (3 Linien)			
E. Becquerel)	0·7857 (2 Linien)			
	0·7884 (2 Linien)			
	0·7901 (2 Linien)			
Z Brewster ?)	0·7940 (2 Linien)			
	0.7987 (2 Linien)			
	0·8001 (2 Linien)	0·8095		
	0·8033 (2 Linien)			
	0·8080 (2 Linien)			
	0·8100 (2 Linien)	0·8102		0·815 (Abney *Z*
	0·8120 (2 Linien)	0·8114		Draper α?)
Y Brewster)	0·8137 (3 Linien)	0·8120		
	0·8140 (4 Linien)	0·8128		
	0·8150 (6 Linien)	0·8135		
	0·8157 (5 Linien)	0·8144		
	0·8163 (5 Linien)	0·8147		
	0·8171 dicker Streif	0·8156		
	0·8179 dicker Streif	0·8162		
	0·8186 dicker Streif	0·8170		
	0·8190 (10 Linien)	0·8184		
	0·8196 (11 Linien)	0·8190		

H. Becquerel		Abney	Lommel-Fomm	Desains	Langli
0·824		0·8200 (11 Linien)	0·8204		
		0·8210 dicker Streif (Z)	0·8220 (Z)		
		0·8221 (5 Linien)	0·8232		
		0·8229 (2 Linien)	0·8244		
		0·8236 dicker Streif	0·8255		
		0·8251 (7 Linien)	0·8165		
		0·8263 (8 Linien)	0·8270		
		0·8267 (12 Linien)	0·8279		
		0·8278 (7 Linien)	0·8284		
		0·8287 (8 Linien)	0·8290		
		0·8297 (4 Linien)	0·8295		
0·831		0·8300 (4 Linien)	0·8302		
0·837		0·8309 (4 Linien)	0·8310		
		0·8314 (4 Linien)	0·8320		
		0·8321 (9 Linien)	0·8330		
		0·8329 (6 Linien)	0·8340		
		0·8341 (2 Linien)	0·8355		
	Bande	0·8343 (9 Linien)	0·8390		
		0·8380 (2 Linien)	0·8398		
		0·8389 (2 Linien)			
		0·8391 (4 Linien)			
0·8415		0·8439 (3 Linien)	0·8406		
0·846		0·8474 (1 Linie)	0·8482 (X_1)		
0·850	Bande	0·8500 (8 Linien)	0·8535 (X_2)		0·85
0·852		0·8505 (1 Linie)			
		0·8520 (2 Linien)			
		0·8537 (1 Linie)			
		0·8540 (1 Linie)			
		0·8547 dicker Streif X_2			
		0·8594 (1 Linie)			
0·861		0·8604	0·8658 (X_3)		
		0·8671			
		0·8674 dicker Streif X_3			
		0·8691			
		0·8694			
0·8755		0·8706	0.875 (mehrere schwache Linien)		
		0·8719			
0·882		0·8813	0·8804 (X_{IV})		
0·885		0·8824	0·8820		
		0·8880 (2 Linien)			
0·894		0·8936 (5 Linien)	0·8918		0·89 (Dra
0·899		0·8943 (5 Linien)	0·8930		
		0·8950 (5 Linien)	0·8940		
		0·8957 (7 Linien)	0·8946		
		0·8969 (12 Linien)	0·8954		
		0·8977 (12 Linien)	0·8961		
		0·8984 (5 Linien)	0·8970		
		0·8990 dicke Bande Y	0·8980		
			0·8900		

Becquerel	Abney	Lommel-Fomm	Desains	Langley
	127 Linien	0·9000 } viele 0·9090 } Linien		
schwach	0·9100 (6 Linien) 0·9107 (6 Linien) 0·9117 (6 Linien) 0·9129 (10 Linien) 0·9133 (10 Linien) 0·9183 (14 Linien) 0·9173 (14 Linien) 0·9183 (4 Linien) 0·9190 (14 Linien)	0·9100 } viele Linien		
	68 Linien			
Bande	96 Linien			
	0·9404 (7 Linien) 0·9407 (7 Linien) 0·9416 (6 Linien) 0·9419 (8 Linien) 0·9426 dicker Streif 0·9436 dicker Streif 0·9446 (3 Linien) 0·9450 (4 Linien) 0·9454 (4 Linien) 0·9460 (7 Linien) 0·0467 (5 Linien) 0·9474 (5 Linien) 0·9483 (5 Linien) 0·9486 (5 Linien) 0·9497 dicker Strich	0·9500		0·94 dicke Linie
	0·9501 dicker Streif 0·9519 dicker Streif 0·9523 dicker Streif 0·9528 dicker Streif 0·9539 (3 Linien) 0·9546 (5 Linien) 0·9556 (4 Linien) 0·9559 dicker Streif 0·9570 dicker Streif 0·9584 dicker Streif 0,9594 dicker Streif			
	0·9604 (4 Linien) 0·9614 (10 Linien) 0·9620 (5 Linien) 0·9624 dicker Streif 0·9630 dicker Streif 0·9637 dicker Streif 0 9646 dicker Streif 0·9664 (14 Linien) 9·9671 (14 Linien) 0·9689 (6 Linien)			

H. Becquerel	Abney	Lommel-Fomm	Desains	Langl[…]
0·976	0·9704 (9 Linien) 0·9707 (3 Linien) 0·9721 dicker Streif 0·9741 (4 Linien) 0·9750 (6 Linien) 0·9760 (3 Linien) 0·9770 dicker Streif 0·9780 (3 Linien) 0·9791 (3 Linien)		0·978	
0·980	0·9810 (3 Linien) 0·9819 (3 Linien) 0·9824 (3 Linien)			
0·992 0·997				
1·003 1·007				
1·022				
1·030				
1·041				
1·0525				
1·063				
1·0705 }				
1·082 } Bande				
1·091 1·0975 } Bande				
1·131 }				
			1·152	
1·169				
1·220 1·250 } Bande				
				1·26 unan[…] liche
1·304 1·326 }				
				1·35 1·37 } dick[…] de ([…] Abn[…]
1·440 1·500 } Bande			1·458	
				1·55 1·59
			1·896	1·81 1·87 } Ban[…]
				1·98 2·04 }

2) Intensitätsvertheilung im Sonnenspectrum.

Die ersten Versuche zur Untersuchung der Vertheilung der Wärme im prismatischen Sonnenspectrum sind von LANDRIANI[1]) angestellt, der das Maximum der Wärme im Roth fand, während ROCHON[2]) dasselbe zwischen Gelb und Roth und SENNEBIER[3]) es im Gelb fand. Als dann HERRSCHEL[4]) gezeigt hatte, dass jenseits des Roth noch Wärmestrahlen durch feine Thermometer nachgewiesen werden konnten, fand ENGELFIELD[5]), dass das Maximum der Wärme sogar im Ultraroth liegen könne. Erst WÜNSCH[6]) machte darauf aufmerksam, dass die Lage des Maximums der Wärme im Spectrum von der Substanz des Prismas abhänge, durch welches das Spectrum entworfen wurde. Prismen mit Wasser, Alkohol, Terpentinöl zeigten das Maximum im Gelb. Diese Entdeckung von WÜNSCH wurde von RUHLAND[7]) bestätigt und SEEBECK[8]) zeigte, indem er ein Luftthermometer anwendete, dass Prismen von Flintglas das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultraroth, Prismen von gewöhnlichem weissen Glase im Roth, Hohlprismen mit Wasser gefüllt, dagegen im Gelb gaben. Erst MELLONI[9]) erklärte diese Erscheinung und die Thatsache, dass die Lage des Wärmemaximums abhängig sich zeigte von der Richtung der gebrochenen Strahlen im Prisma, durch die Absorption der sichtbaren und unsichtbaren Strahlen. Mit einem Steinsalzprisma, welches die Wärmestrahlen fast nicht absorbirt, erhielt MELLONI[10]) das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultraroth.

Die Intensitätscurve des Wärmespectrums zu beobachten versuchte zuerst FRANZ[11]) an einem durch ein Flintglasprisma entworfenen Spectrum mittelst der Thermosäule. Diese Versuche wurden kurz darauf von J. MÜLLER[12]) zunächst an einem Crownglasprisma, dann aber an einem Steinsalzprisma wiederholt. Die Intensitäten ergaben sich bei dem

	Crownglasprisma	Steinsalzprisma
Grenze von Indigo und Violett . . .	2	0·2
Mitten im Blau	4	3·7
„ „ Gelb	7	7·9
„ „ Roth	10	10
1. Zone im Ultraroth	13	13·2
2. „ „ „	11	15·9
4. „ „ „	7	13·2
6. „ „ „	2	1·7

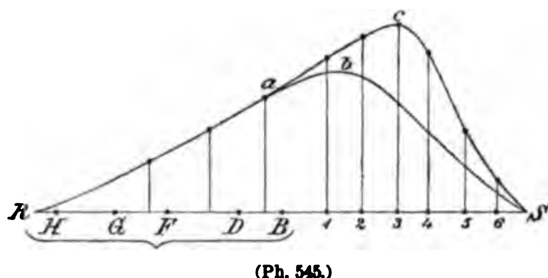
Das dunkle Wärmespectrum ist nach diesen Versuchen dreimal so lang wie das sichtbare. Das Maximum der Wärmewirkung fällt weit ins Ultraroth hinein. Fig. 545 giebt die Intensitätscurve für Crownglas (unten) und Steinsalz (oben).

Der äusserste Brechungsexponent des Crownglasprismas wäre danach (da er

---

1) G. VOLTA, Lettres sul aria inflammabile. Milano 1778.
2) ROCHON, Phil. Mag. 14, pag. 403. 1783.
3) SENNEBIER, Leipzig 1785.
4) HERSCHEL, Phil. Trans. 1800, pag. 255.
5) ENGELFIELD, Journ. of the Royal Inst. 1802, pag. 202.
6) WÜNSCH, GEHLER's Journ. 4, pag. 597.
7) RUHLAND, Ueber die polarische Wirkung des getrübten heterogenen Liehts. Berlin 1817.
8) SEEBECK, SCHWEIGGER's Journ. 40, pag. 129.
9) MELLONI, POGG. Ann. 62, pag. 18. 1844.
10) MELLONI, POGG. Ann. 35, pag. 277. 1835.
11) FRANZ, POGG. Ann. 101, pag. 46. 1857.
12) MÜLLER, POGG. Ann. 105, pag. 337. 1858.

= 1·546 bei H und = 1·526 bei B ist) ungefähr 1·506. Von FRAUNHOFER'schen Linien konnte zu dieser Zeit im Wärmespectrum noch nichts bemerkt werden.



(Ph. 545.)

Die nächsten Beobachtungen in dieser Richtung rühren von KNOBLAUCH[1]) her. Er fand bei drei Steinsalzprismen, mit den brechenden Winkeln von 60°, 40°, 45° folgende hindurchgehende Wärmemengen bei den einzelnen Theilen des Spectrums, die wieder auf Roth = 10 reducirt sind:

	Steinsalzprisma von 60°	40 und 45°		60°	40 und 45°
Violett . . .	2·0	2·5	Roth	10·0	10·0
Indigo . . .	—	3·9	1. dunkle Zone .	18·1	12·3
Blau	3·5	4·4	2. dunkle Zone .	9·9	9·9
Grün	4 6	5·0	3. dunkle Zone .	2·7	2·5
Gelb	5·4	8·0	4. dunkle Zone .	—	1·2
Orange . . .	7·7				

Das Maximum der Wärmeentwickelung war also in der ersten Zone des Ultraroth.

Auch bei einem Sylvinprisma fand KNOBLAUCH[2]) das Maximum der Wärmeentwickelung im Ultraroth und zwar in der ersten Zone desselben. Es ergaben sich folgende Werthe für die Wärmeintensitäten bei einem Sylvinprisma (Roth = 10 gesetzt).

Violett	2·5	Roth	10
Indigo	2·75	1. dunkle Zone	14·75
Blau	3·0	2. dunkle Zone	8·75
Grün	3·25	3. dunkle Zone	2·5
Gelb und Orange	5	4. dunkle Zone	0

Aehnliche Curven fand LAMANSKY[3]) für die Intensität des Sonnenlichts durch Prismen aus Flintglas und Steinsalz. Diese Messungen litten alle an dem Mangel, dass die Wellenlängen im Ultraroth durchaus nicht bestimmt waren.

Genaue Messungen über die Intensität der Sonnenwärme in den verschiedenen Theilen des Spectrums mit Bestimmungen der Wellenlängen wurden von LANGLEY[4]) zunächst für das prismatische Spectrum mit dem Bolometer ausgeführt. Es ergab sich das Maximum der Wärme bei Steinsalzprismen stets im Ultraroth. Die Fig. 546 giebt die von ihm erhaltene Intensitätsvertheilung (bis $\lambda = 2{\cdot}4\,\mu$) im Spectrum wieder. Das Maximum der Wärmewirkung ist etwa bei der Wellenlänge $\lambda = 1{\cdot}0\,\mu$.

Ganz anders dagegen ist die Vertheilung der Wärme im Gitterspectrum, welche ebenfalls LANGLEY für das Sonnenlicht durchgeführt hat. Sie ist oben in Fig. 544 abgebildet. Dabei liegt also das Maximum der Wärmewirkung zwischen C und D im sichtbaren Spectrum und die Intensität steigt vom violetten Ende

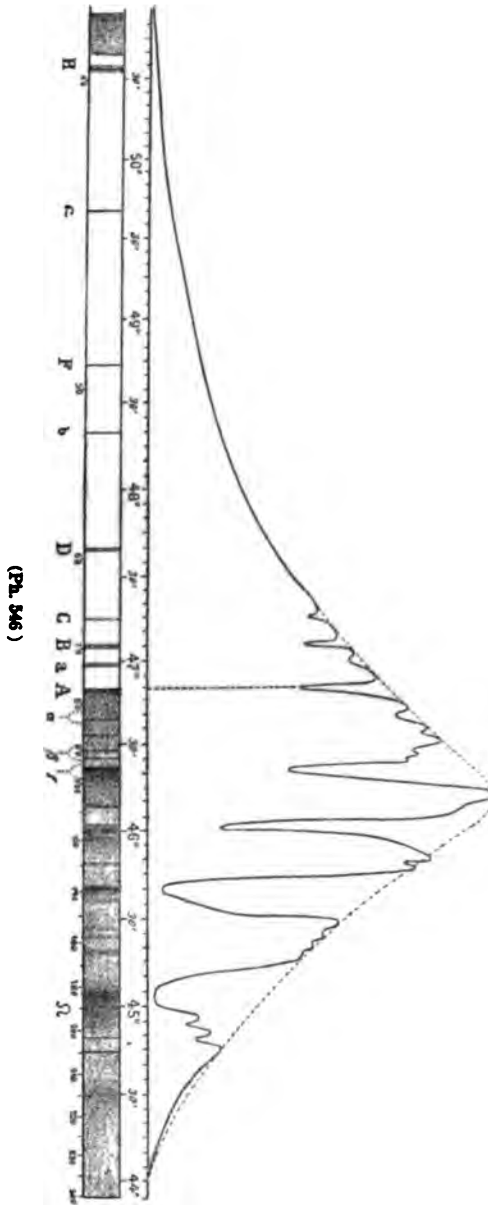
1) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 120, pag. 194. 1863.
2) KNOBLAUCH, POGG. Ann. 136, pag. 66. 1869.
3) LAMANSKY, POGG. Ann. 146, pag. 227. 1870.
4) LANGLEY, WIED. Ann. 19, pag. 226. 1883.

an erst rasch auf, um dann ganz allmählich abzufallen. Die letzten Spuren von Wärmewirkung zeigten sich erst bei $\lambda = 8\,\mu$. Uebrigens hat RAYLEIGH[1]) aufmerksam gemacht, dass das Gitterspectrum durchaus nicht das normale Spectrum für die Intensitätsvertheilung ist.

B) Emissionspectra leuchtender und dunkler fester Körper.

Die Vertheilung der Wärme im Spectrum des elektrischen Lichts wurde von TYNDALL[2]) 1866 gemessen. Er machte die Thermosäule mikrometrisch verschiebbar und wendete Steinsalzapparate an. Es ergaben sich, wenn die Thermosäule um a *mm* vom blauen Ende immer weiter verschoben wurde, folgende Intensitäten, bezogen auf die des Maximums = 100.

a		Intensität
	Blau	0
2 *mm*	(Anfang des Grüns)	2
2 „		5
2 „		8
2 „	(Anfang des Roth)	21
2 „	(Aeusserstes Roth)	45
½ „		60
½ „		74
½ „		85
½ „		96
½ „		99
¼ „	(Maximum)	100
¼ „		97
½ „		78
½ „		62
½ „		45
½ „		36
2 „		14
2 „		9
2 „		7
2 „		5
2 „		3
2 „		2
2 „		2



Die Intensitätscurve ist durch Fig. 547 dargestellt, in welcher der schwarze Theil im Ultrarothen liegt.

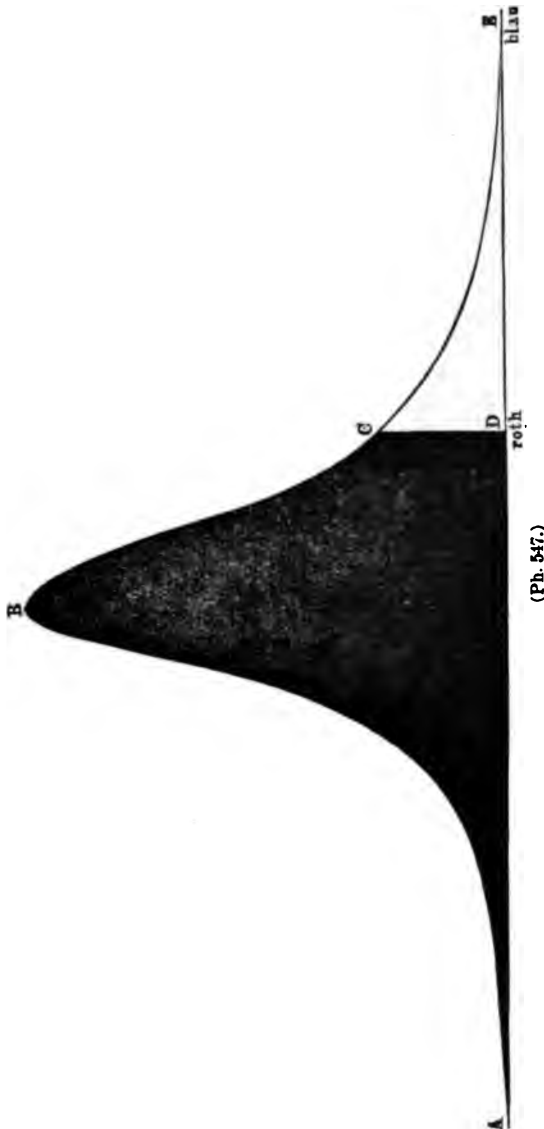
Durch Verfeinerung der Beobachtungsmittel erhält man natürlich immer mehr Details für die Intensitätsvertheilung im Spectrum. Das auffallendste Bei-

[1]) RAYLEIGH, Nature 27, pag. 559. 1883.
[2]) TYNDALL, Phil. Trans. 1866. Wärme 4. Aufl. pag. 524.

spiel dafür ist das Spectrum des elektrischen Bogenlichts, wie es Snow[1]) beobachtet worden ist. Er fand nämlich mit dem Bolometer

1) dass das Spectrum des Bogenlichts ein Bandenspectrum ist,

2) dass das Maximum der Intensität nicht im Ultraroth, sondern im G theil im Ultravioletten liegt, ausserhalb der Linie *H*, bei etwa 0·4 μ, aber ein zweites Maximur $\lambda = 1 \cdot 1$ vorhanden ist. Di ihm gefundene Intensitäts ist in Fig. 548 dargestellt.



Auch Langley[2]) ha Energiecurve für den bogen im grossen Umfang getheilt.

Lamanski[3]) untersuch derselben Weise wie die sität des Sonnenspectrun auch die Intensität des lichtes, das durch Prisme Flintglas oder Steinsalz sp zerlegt war und fand eb die Maxima tief im Ult

Jacques[4]) untersucht spectrale Vertheilung der me, welche von Platin un einigen Metalloxyden (oxyd, Chromoxyd, Kupe Aluminiumoxyd, Eisens oxyd) bei verschiedenen T raturen ausgestrahlt wird. Substanz hatte an eine stimmten Stelle das Max der ausgestrahlten Wärme che sich auch, wie er n bei allen Temperature dieser Stelle hielt. Dageg das Maximum für die ve denen Stoffe an verschie Stellen.

Intensitätsmessungen n stimmung der Wellenläng ultrarothen Spectrum durc Gitter wurden zuerst vo sains und Curie[5]) ausgeführt nachdem schon vorher Desains[6]) in einer

---

1) Snow, Wied. Ann. 47, pag. 208. 1892.

2) Langley, Nation. Acad. of Sc. 4, pag. 107. 1889; Sill. Journ. (3) 38, pag. 421.

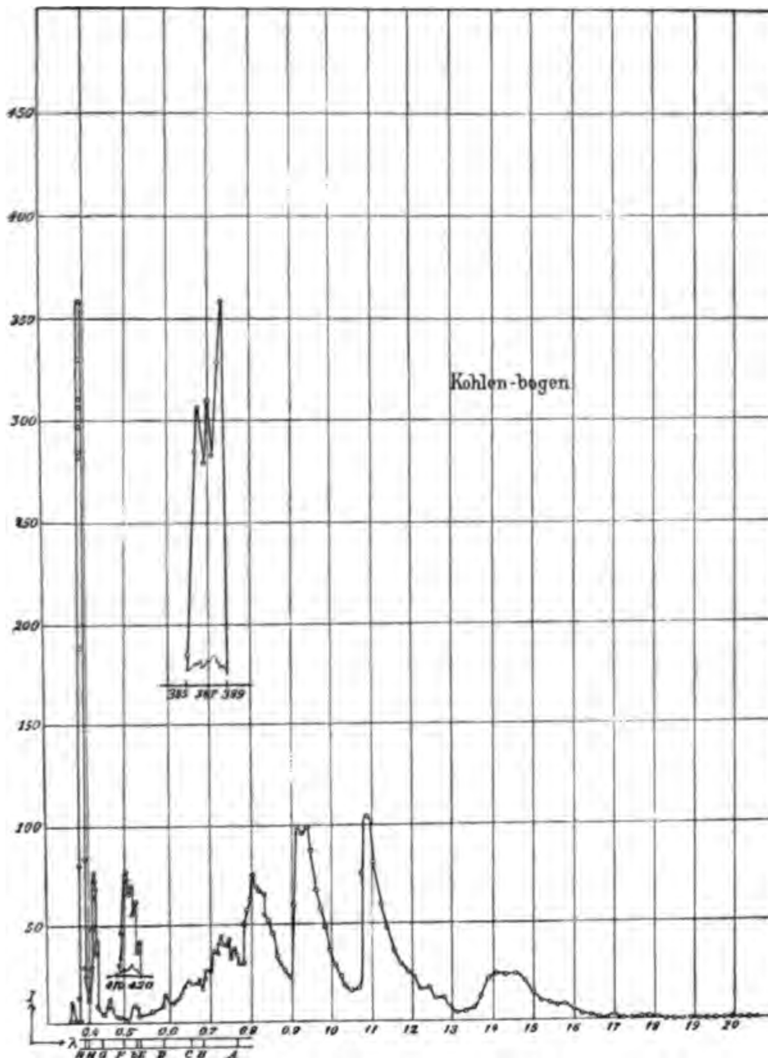
3) Lamanski, Pogg. Ann. 146, pag. 226. 1870.

4) Jacques, Sill. Journ. 1878—79.

5) Desains und Curie, Compt. rend. 90, pag. 1506. 1886.

6) Desains, Compt. rend. 67, pag. 297. 1097. 1868; 70, pag. 985. 1876; 84, pa 1877; 98, pag. 1047. 1879; 89, pag. 189. 1879.

Arbeiten Spectrallinien im ultrarothen Spectrum erkannt und, nicht absolut, dern in einem Spectroskop ihre Lage bestimmt hatte. Sie untersuchten die :nsitätsvertheilung im Steinsalzspectrum von folgenden Wärmequellen:



(Ph. 548).

1) Einer Lampe von Bourbouze-Wisnegg, welche in der Hauptsache aus issglühendem Platin besteht.

2) Einer Kupferplatte, welche auf 300° erhitzt war.

3) Einer Kupferplatte, welche auf 150° erhitzt war.

Die Anordnung war die gewöhnliche für Gittermessungen. Die Linsen des ›llimators bestanden aus Steinsalz. An Stelle des Oculars war eine Thermo-ule mit enger Oeffnung verschiebbar. Es wurde der Winkelabstand von der atriumlinie gemessen und daraus die Wellenlänge bestimmt. Zugleich wurden e Intensitäten der Strahlung an den verschiedenen Punkten durch die Aus-läge des Galvanometers gemessen. So ergaben sich folgende Zahlen.

Winkelabstand von der D-Linie	Intensitäten Glühendes Platin	Kupfer bei 300°	Kupfer bei 150°	Wellenlänge
0 0′	171	—	—	0·548 μ
13′ 20″	256	—	—	—
30′ 00″	399	—	—	—
46′ 40″	1026	4	—	0·960 μ
1 3′ 20″	2494	7	—	1·130 μ
1 20′ 00″	4474	18	—	1·430 μ
1 36′ 40″	5785	33	2	1·86 μ
1 53′ 20″	4674	53	5	2·13 μ
2 10′ 00″	2123	60	9	4·00 μ
2 26′ 40″	1026	53	8	4·60 μ
2 43′ 20″	557	45	7·3	5·60 μ
3 00′ 00″	307	36	6·5	6·00 μ
3 16′ 40″	225	26	6	7 00 μ
3 33′ 20″	170	—	—	—
3 50′ 00″	150	23	—	—
4 06′ 40″	144	19	4	—
4 23′ 20″	110	19	—	—
4 40′ 40″	50	19	3	—

LANGLEY[1]) hat dann, unterstützt durch ausserordentlich grosse Mittel, es fertig gebracht, mit dem Bolometer das Spectrum einer Reihe von Wärmequellen von hoher und niederer Temperatur bis zu Wellenlängen von 15 μ und weiter zu verfolgen. Als strahlende Körper benutzte er:

1) Den Krater der positiven Kohle des elektrischen Bogenlichts.

2) Glühende Platinstreifen, zwischen dem Schmelzpunkt und dunkelster Rothgluth.

3) Kupferflächen bei allen Temperaturen unterhalb des Roth.

4) Einen LESLIE'schen Würfel mit Anilin gefüllt, zwischen den Temperaturen 178 und 100° und denselben Würfel mit Wasser gefüllt, zwischen 100° und 0°.

5) Die Bolometerstreifen selbst bei Temperaturen etwas unter 0°.

In den ersten 4 Fällen strahlten die Flächen gegen das Bolometer aus. Die Strahlung wurde durch ein Steinsalzprisma spectral zerlegt, nachdem sie durch einen Spalt und eine Collimatorlinse gegangen war und wurde dann von dem Bolometer, das sich an Stelle des Beobachtungsfernrohrs am Spectrometer befand, aufgefangen.

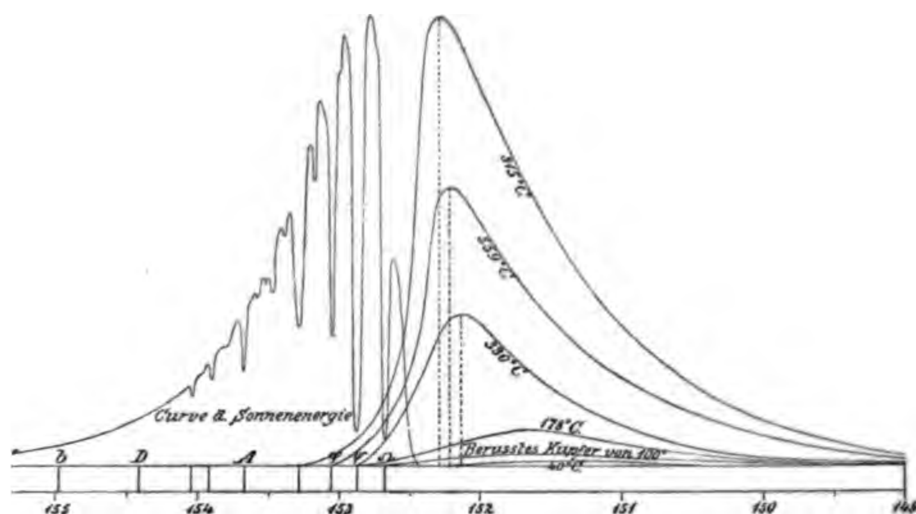
Im fünften Falle dagegen strahlte das Bolometer, dass selbst unter Null Grad gehalten wurde (nicht auf künstlichem Wege. sondern durch Winterkälte) gegen einen Schirm der noch tiefere Temperatur hatte und auch diese Strahlung wurde durch das Prisma spectral zerlegt.

Das Bolometer, wie das zugehörige Galvanometer waren von besonderer Empfindlichkeit, so dass eine Temperaturänderung von 1 Millionstel Grad noch angezeigt und eine solche von 1 Hunderttausendstel Grad noch genau gemessen werden konnte. Das Galvanometer hatte folgende Empfindlichkeit. Bei einer Schwingungsdauer von 20 Secunden und einem Skalenabstand von 1 *m* gab ein Strom von 0·0000000005 Ampère in den Rollen von 20 Ohm Widerstand noch einen Ausschlag von ½ Scalentheil.

---

[1]) LANGLEY, Ann. chim. phys. (6) 9, pag. 433. 1886.

ie direkten Beobachtungen sind in Fig. 549 dargestellt, in welchen als sen die Brechungsindices des Prismas, als Ordinaten die Ausschläge des eters angegeben sind. Links in der Figur ist die Bolometercurve des ıspectrums zum Vergleich angegeben.



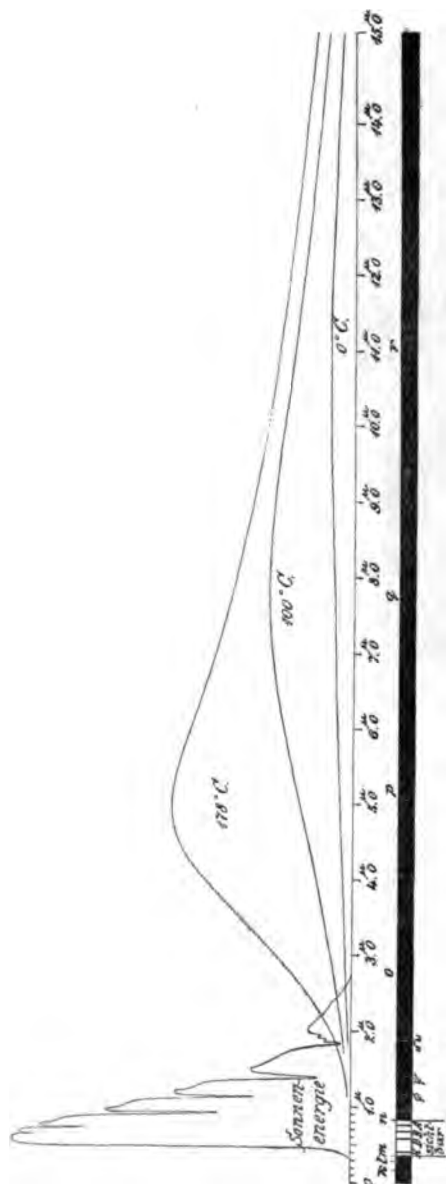
(Ph. 549)

ın siebt, dass jede von den Wärmequellen von 815° bis 40° (die tieferen ı den Dimensionen der Figur nicht zu zeichnen) an einer bestimmten ein Maximum der Wärmewirkung giebt. Diese Maxima rücken zu um seren Wellenlängen hin, je tiefer die Temperatur des strahlenden Körpers as geht mit aller Deutlichkeit aus folgender Tabelle hervor.

Temperatur des strahlenden Körpers	Ueberschuss der Temperatur über die Umgebung	Prismatische Ablenkung des Maximum
815°	803	39° 10′
525°	505	39° 5′
330°	318	39° 3′
330°	310	39° 2′
300°	275	38° 41′
178°	185	38° 37′
179°	179	38° 34′
179°	152	38° 36′
119°	126	38° 27′
100°	88	38° 24′
99°	79	38° 29′
40°	46	38° 2′
— 2°	18	37° 36′

e Curven in Fig. 550 hören scheinbar rechts auf, aber nur, weil sie sich Zeichnung nicht weiter verfolgen lassen. In Wirklichkeit gehen sie viel

weiter. Nachdem dann LANGLEY die Dispersion seines Steinsalzprismas bestimmt hatte (s. oben pag. 226) kannte er das normale Spectrum seiner Wärmequellen entwerfen. Dasselbe ist für die strahlenden Flächen von 178° 100° 0° in Fig. 550 dargestellt. Die Abscissen sind 0·001 *mm* also μ, die Ordinaten die Ausschläge des Bolometers. Zum Vergleich ist das Spectrum der Sonne links beigesetzt. Die FRAUNHOFER'schen Linien *H* bis *A* sind unten angegeben, die ultrarothen Sonnenlinien ΦΨΩ, von denen die letzte bei 1·8 μ liegt, ebenfalls. Man sieht, dass das Spectrum dieser dunklen Strahlen sich bis über 15 μ hinaus verfolgen lässt. Allerdings giebt LANGLEY nicht an, ob er bis zu 15 μ direkte Beobachtungen der Dispersion gemacht hat, oder ob das extrapolirte Zahlen resp. Curven sind.



(Ph. 550.)

Einige Messungen über die spectrale Wärmevertheilung bei der Ausstrahlung von Kupferoxyd und von berusstem Kupferoxyd hat JULIUS[1]) angestellt. Die Temperaturen lagen, roh geschätzt, zwischen 150° und 400°. Es zeigte sich eine Verschiebung des Maximums, namentlich beim Russ, so dass bei höheren Temperaturen das Maximnm bei kleineren Wellenlängen lag.

Im Mondspectrum liegt das Maximum der Intensität bei sehr grossen Wellenlängen, zwischen 0·01 und 0·02 *mm*. Eine Untersuchung von LANGLEY[2]) giebt die Energiecurve der Mondstrahlung genauer. Das Spectrum fängt bei $\lambda = 0{\cdot}48\ \mu$ (im Blau) an, ein erstes Maximum erreicht die Intensität bei 1·5 μ. Dies rührt von den reflektirten Sonnenstrahlen her. Bei 3·1 μ ist eine schwache Depression der Energiecurve vorhanden, bei $\lambda = 7\ \mu$ eine starke Depression. Beide rühren von irdischer Absorption her. Bei $\lambda = 14\ \mu$ hat die Mondstrahlung ihr Maximum, während ein LESLIE'scher Würfel von 100° es bei $\lambda = 8\ \mu$ hat. Diesem Maximum entspricht eine Temperatur des Mondes zwischen — 20° und 0°.

---

1) JULIUS Die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin L. Simon 1890, pag. 65.

2) LANGLEY, Nation Ac. of Scienes 4, pag. 107. 1889; Sill. Journ. (3) 38, pag. 421. 1889.

C. Ultrarothe Emissionsspectra von Dämpfen, Gasen und Flammen.

a) Dämpfe.

Die Emmissionsspectra der Metalle im Ultrarothen wurden zuerst von Abney ersucht. Er fand[1]) im Spectrum des Lithium 1879 eine Linie im Ultrarothen 1881 fand er[2]), dass auch Natrium, welches er im Lichtbogen verdampfte, i Linien im Ultraroth zeigte, nämlich bei $\lambda = 0{\cdot}8187\ \mu$ und bei $\lambda = 0{\cdot}8199\ \mu$. nso zeigte das Calciumspectrum zwei Linien bei $\lambda = 0{\cdot}8500$ und 0·8601.

Mittelst seiner phosphorographischen Methode untersuchte H. Becquerel[3]) ; die Emmisionsspectra einer Reihe von glühenden Dämpfen und fand ver- dene Linien im Ultrarothen, die er später[4]) noch durch Anwendung eines herford'schen Gitters genauer bestimmte. Seine Resultate sind folgende:

	Helle Linien von				
	Kalium	Natrium	Strontium	Calcium	Magnesium
λ =	0·770 μ	0·819	0·870	0·858—876	0·899
λ =	1·098 μ	1·142	0·961	0·883—888	1·047 (?)
λ =	1·162 μ		1·003		1·200
λ =	1·233 μ		1·034		1·212
			1·098		

ber	Thallium	Zinn	Zink	Blei	Cadmium	Aluminium	Wismuth
'71	1·150	1·083	1·125	1·0598	1·050	1·128	0·837
125		1·199	1·306	1·087		1·3615	0·973
				1·133			
				1·221			
				1·229			

Eine sehr ausgedehnte und sorgfältige Untersuchung der Emmisionsspectra Alkalien hat Snow[5]) veröffentlicht. Er verdampfte die Metalle im Kohlen- n und untersuchte die Intensität der Strahlung mit dem Bolometer, nach- er sein Flintglasprisma früher nach der Methode von Rubens calibrirt hatte, aus seinen Ablenkungen die Wellenlängen zu erhalten. Er fand folgende iltate, bei denen die Intensität der betreffenden Linien in willkürlichem ss durch J dargestellt ist.

Lithium.

λ	J	λ	J
0·3913 μ	10	0·4999	34
0·4140 μ	58	0·6102	580
0·4638 μ	11	0·670	**1191**
0·4289 μ	10	0·911	296
0·4615 μ	**881**	1·800 (?)	(?)

1) Abney, Phil. Mag. (5) 7, pag. 316. 1879.
2) Abney, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 483. 1881.
3) H. Becquerel, Ann. chim. phys. 30, pag. 43. 1883.
4) H. Becquerel, Compt. rend. 99, pag. 374. 1884.
5) Snow, Wied. Ann. 47, pag. 208. 1892, s. dazu Kayser und Runge, Wied. Ann. 48, pag. 150. 1893.

Kalium.

λ	J	λ	J	λ	J
0·4045 μ	30	0·643	11	1·086	108
0·4633 μ	16	0·691	74	1·155	895
0·5113 μ	5	0·728	1448	1·220	204
0·5340 μ	9	0·840	18	1·870	70
0·5362 μ	6	0·885	13	1·550 (?)	50
0·4800 μ	14	0·950	23		

Natrium.

λ	J	λ	J	λ	J
0·3932 μ	31	0·5892 μ	877	0·700 μ	22
0·5967 μ	31	0·616 μ	91	0·818 μ	660
0·4236 μ	42	0·644 μ	22	0·855 μ	18
0·4678 μ	51	0·671 μ	26	0·930 μ	8
0·4996 μ	62	0·699 μ	7	0·995 μ	10
0·5164 μ	12	0·710 μ	14	1·075 μ	13
0·5271 μ	16	0·714 μ	12	1·132 μ	419
0·5600 μ	18	0·720 μ	12	1·245 μ	30
0·5685 μ	186	0·736 μ	10	1·800 (?)	?

Rubidium.

λ	J	λ	J	λ	J
0·4200 μ	6	0·627 μ	13	0·945 μ	10
0·4230 μ	8	0·669 μ	11	0·998 μ	151
0·5215 μ	5	0·726 μ	21	1·063 μ	11
0·5270 μ	6	0·737 μ	19	1·090 μ	13
0·5367 μ	4	0·775 μ	414	1·153 μ	26
0·5432 μ	4	0·791 μ	443	1·224 μ	13
0·5592 μ	9	0·821 μ	42	1·318 μ	198
0·5810 μ	7	0·845 μ	50	1·475 μ	102
0·607 μ	8	0·878 μ	60	1·520 μ	71
0·616 μ	13	0·913 μ	11		

Cäsium.

λ	J	λ	J	λ	J
0·4200 (?) μ	4	0·646 μ	10	0·900 μ	155
0·4236 μ	7	0·674 μ	46	0·995 μ	182
0·4565 μ	15	0·694 μ	63	1·150 μ	9
0·4600 μ	6	0·721 μ	47	1·205 μ	7
0·5528 μ	7	0·775 μ	175	1·323 μ	81
0·5635 μ	7	0·790 μ	107	1·420 (?) μ	38
0·5828 μ	28	0·833 μ	297	1·450 μ	50
0·6010 μ	14	0·865 μ	151	1·520 μ	20
0·619 μ	23	0·882 μ	845	1·575 μ	8
0·629 μ	12				

b) Gase.

PASCHEN hat in einer Reihe von Arbeiten[6]) die Emmissionsspectr Kohlensäure und des Wasserdampfs bestimmt, die auf verschiedene Temper

[6]) PASCHEN, WIED. Ann. 50, pag. 409. 1893; 51, pag. 1. 1894; 52, pag. 209. 18 pag. 334. 1894.

hitzt, frei vor dem Spalt seines Spectrobolometers aufstiegen. Es ergaben sich gende Resultate:

I. Emmissionsspectrum der Kohlensäure.

1) Kleinere Erhebung von $\lambda = 2\cdot358\ \mu$ bis $\lambda = 3\cdot016\ \mu$
2) Haupterhebung „ $\lambda = 4\cdot009\ \mu$ „ $\lambda = 4\cdot799\ \mu$.

II. Emissionsspectrum des Wasserdampfs.

1) Kleinere Erhebung von $\lambda = 1\cdot141\ \mu$ bis $\lambda = 1\cdot733\ \mu$
2) „ „ „ $\lambda = 1\cdot733\ \mu$ „ $\lambda = 2\cdot245\ \mu$
3) Grössere „ „ $\lambda = 2\cdot242\ \mu$ „ $\lambda = 3\cdot272\ \mu$
4) Maximum II. Starke Erhebung von $\lambda = 4\cdot800\ \mu$ bis $\lambda = 6\cdot250\ \mu$
5) Maximum I. „ „ „ $\lambda = 6\cdot25\ \mu$ „ $\lambda = 8\cdot54\ \mu$.

Die beiden Maxima verschieben ihre Lage ein wenig, wenn die Temperatur Wasserdampfs eine andere ist. Es ergab sich nämlich die Lage des Maxins als der Wasserdampf folgende Temperatur hatte:

Temperatur	Maximum I	Maximum II	Temperatur	Maximum I	Maximum II
gasflamme . . .	—	5·322	100°	6·527	5·900
enflamme 1470° .	6·620	5·377	17° Gas	6·512	5·948
°	6·597	5·416	17° flüssig		6·061
)°	6·563	5·607			

Ueber die Anwendung des KIRCHHOFF'schen Gesetzes auf die Strahlung der s. die Arbeiten von PRINGSHEIM[7]).

c) Flammen.

Die spectrale Vertheilung der Wärme von einigen Flammen hat JULIUS irt, nämlich von

1) der Bunsenflamme, der Flamme des Wasserstoffs und Kohlenoxyds,
2) der leuchtenden Gasflamme,
3) den Flammen des Schwefelkohlenstoffs, Schwefeldampfs und Schwefelserstoffs,
4) der Flamme des Wasserstoffs bei Gegenwart von Chlor und Bromdampf,
5) der Cyanflamme und der Flamme des Kohlenoxyds im Sauerstoff,
6) der Flamme des Phosphorkohlenstoffs.

Da das Spectrum bei diesen Versuchen nicht genau in Wellenlängen auserthet war, so sollen die Resultate nicht im Einzelnen angegeben werden. Hauptresultat seiner ausführlichen, schönen Untersuchung ist, dass jedes der rennungsprodukte ein bestimmtes Maximum in der Energiecurve giebt, so die diesem Maximum entsprechende Wellenlänge charakteristisch für die ffenden Körper sind. Diese Zahlen sind folgende:

Strahlender Körper	Wellenlänge der charakteristischen Strahlen	Strahlender Körper	Wellenlänge der charakteristischen Strahlen
H_2O	$2\cdot61\ \mu$	COS	$8\cdot48\ \mu$
CO	$2\cdot85\ \mu$	SO_2	$10\cdot01\ \mu$
HCl	$3\cdot68\ \mu$	HBr	$> 15\ \mu$
CO_2	$4\cdot32\ \mu$	P_2O_5	$> 80\ \mu$

7) PRINGSHEIM, WIED. Ann. 45, pag. 428; 49, pag. 347; PASCHEN, WIED. Ann. 51, pag. 40. 1894.
8) W. H. JULIUS, die Licht- und Wärmestrahlung verbrannter Gase. Berlin, L. SIMION 1890.

Für die Banden X und Y des Sonnenspectrum fand LANGLEY die Wellenlänge 2·57—2·67 μ und 4·15—4·45 μ. Die erste ist daher von Wasserdampf, die zweite von Kohlensäure hervorgerufen.

d) Elektrisch leuchtende Gase.

Messungen über die Strahlung verdünnter Gase, die durch elektrische Entladung leuchtend gemacht werden, hat ANGSTRÖM[1]) mit dem Bolometer angestellt. Die Resultate der interessanten Arbeit sind folgende:

1) Für ein bestimmtes Gas und eine bestimmte Spannung ist die Strahlung des positiven Lichtes proportional der Intensität des elektrischen Stromes.

2) Für ein bestimmtes Gas und bestimmte Spannung ist die spectrale Zusammensetzung des Lichtes constant, unabhängig von der Stromstärke.

3) Bei zunehmender Spannung des Gases nimmt die Gesammtstrahlung zu und die Intensität kürzerer Wellen wird verhältnissmässig kleiner als die längerer Wellen.

4) Das Verhältniss der ausgesandten Lichtmenge zu der Gesammtstrahlung ist sehr gross (ca. 90% bei Stickstoff).

D. Ultrarothe Absorptionsspectra.

a) Feste und flüssige Körper.

DESAINS und AYMONET[2]) haben durch ein Steinsalzprisma von 60° die Strahlen zerlegt, die von einer Bourbouzeflamme kamen und durch eine Schicht Wasser von 1 *cm* Dicke gegangen waren. Sie fanden mittelst der Thermosäule 4 kalte Banden, in den Abständen vom äussersten Roth von

19·8′ 30·6′ 42′ 52′.

Als sie das Sonnenlicht nach der Methode von LAMANSKY zerlegten, fanden sie für dessen 4 dunkle Banden die Ablenkungen

19·1′ 30·0′ 44·0′ 51·0′,

so dass die Banden von LAMANSKY vermuthlich in der Absorption des Wasserdampfs in der Atmosphäre ihren Grund haben.

Als sie ebenso eine Schicht von 1 *cm* Dicke vor ihr Prisma setzten, welche Jod aufgelöst in 1) CCl_4, 2) $CHCl_3$, 3) CS_2 enthielt, bekamen sie dunkle Banden bei

CCl_4	$CHCl_3$	CS_2
1° 28′	1° 30′	
1° 34′		1° 35′
1° 55′	1° 57′	1° 56′.

H. BECQUEREL[3]) untersuchte mittelst der phosphorographischen Methode, mit Hilfe seiner hexagonalen Blende, die Absorption einer Reihe von Substanzen im Ultraroth. Seine Resultate sind folgende

Absorptionsspectrum des Wassers.

Wenn man das Sonnenspectrum durch eine Wasserschicht hindurchgehen und auf die phosphorescirende Platte fallen lässt, so findet man bei wachsender Schichtdicke des Wassers folgendes:

Bei 1 *mm* Wasser verschwinden die Banden A^{IV} ($A = 1·476$) und $\lambda = 1·315$, die Absorption hört bei der Bande A''' auf, die Banden A'' und A' sind schwärzer als früher.

1) ANGSTRÖM, WIED. Ann 48, pag. 493. 1893.

2) DESAINS et AYMONET, Compt. rend. 81, pag. 423. 1875; 82, pag. 115. 1876.

3) H. BECQUEREL, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 38. 1883.

2 *mm* Wasser verbreitern sich die Banden A''' und A'.

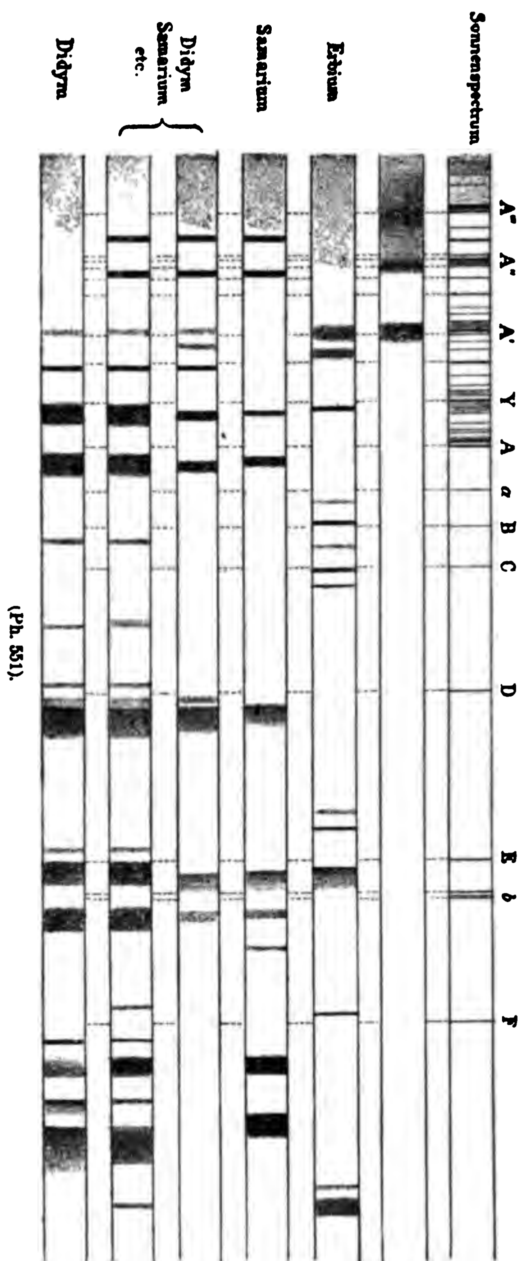
10 *mm* Wasser erreicht die Bande A''' beinahe die Bande A'' und A' wird it.

20—100 *mm* Wasser geht orption vollständig von /ellen bis A'', und A' ist it.

500 *mm* Wasser ist immer kleiner, heller Zwischenrischen A' und A''.

selbe findet statt, wenn ht das Sonnenspectrum, das Spectrum von elek- Licht oder Kalklicht 'asser gehen lässt.

551 zeigt das Sonnen- ı und darunter das Ab- ;-Spectrum des Wassers Schichtdicke.



ptionsspectren ver- :dener Substanzen.

:in grünes Glas absorbirte ılen von A bis $\lambda = 1{\cdot}131$, er die Strahlen bei A''' Ende des beobachteten ns hindurchgehen.

:ine gesättigte Lösung von lorid absorbirte von a 9 bis und von $\lambda = 1{\cdot}080$ Ende alles.

:ine concentrirte Lösung l in Schwefelkohlenstoff t das sichtbare Spectrum lässt aber das ultrarothe ınz hindurchgehen.

:upfersulfat absorbirt alles e Licht.

Kaliumbichromat in Lö- ɛigt nur die Wasserab-

Chlorophylllösung giebt ande im Ultrarothen.

Absorptionsspectra der seltenen Erden, die zum Theil nicht reine sind, sind durch die Fig. 551 dargestellt.

Absorptionsspectra einer grossen Reihe von Flüssigkeiten im Ultraroth von ABNEY und FESTING[1]) photographisch bis $1{\cdot}2\ \mu$ untersucht. Es zeigte ss nur Verbindungen, welche Wasserstoff enthielten, ein scharfes Linien-

---

[1]) ABNEY und FESTING, Phil. Trans. 172, pag. 887. 1882.

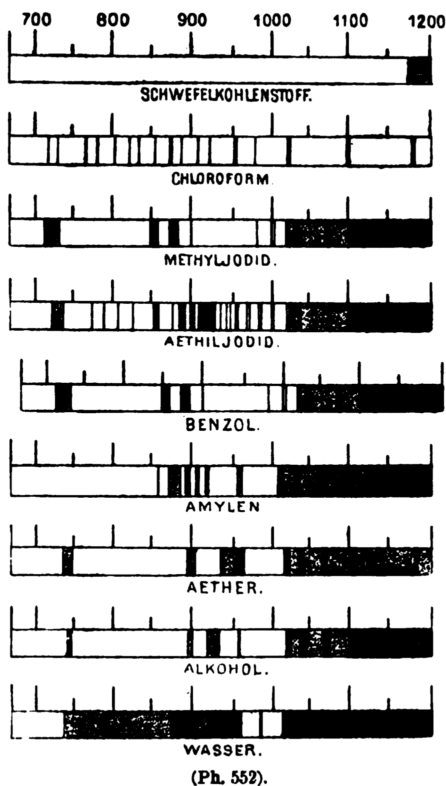
spectrum gaben. So giebt Chloroform ein Linienspectrum, Tetrachlorkohlen aber nicht. Es gelang in vielen Fällen die Linien zu bestimmen, welche gewis Radikalen eigenthümlich sind. So hat das Radikal Aethyl Absorptionslinien $\lambda = 0{\cdot}760\,\mu$ und zwischen $\lambda = 0{\cdot}892$ und $0{\cdot}920\,\mu$. Die Absorptionsspectra wur untersucht von folgenden Flüssigkeiten:

I. Alkohole.

Methylalkohol	Pseudobutylalkohol
Aethylalkohol	Isobutylalkohol
Propylalkohol	Amylalkohol
Isopropylalkohol	Allylalkohol.

II. Jodide.

Methyljodid	Hexyljodid
Aethljodid	Amyljodid.
Propyljodid	



(Ph. 552).

III. Bromide.

Bromäthylaldehyd	Bromparaldehy

IV. Aether und Ester.

Aethyläther	Acetessigester
Amyläther	Diacetylacetessiges

V. Aethylverbindungen.

Aethylnitrat	Aethylsulfid
Aethyloxalat	Aethylnitrit.

VI. Säuren.

Ameisensäure	Isobuttersäure
Essigsäure	Valeriansäure.

VII. Andere organische Substanze

Glycerin	Methylsalycilat
Benzol	Benzyläthyläther
Phenylbromid	Dibenzylessigester
Benzylchlorid	Aethylbenzoat
Anilin	Olivenöl
Dimethylanilin	Allylsulfid
Nitrobenzol	Anethol
Terpentin	Citraconsäure
Phenylpropylalkohol	Chloroform.

VIII. Unorganische Flüssigkeiten.

Salzsäure	Schwefelsäure
Ammoniak	Wasser
Salpetersäure	

In den Abhandlungen sind zahlreiche Tafeln für die Absorptionsspectra halten. Fig. 552 giebt die Spectra für Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Me jodid, Aethyljodid, Benzol, Amylen, Aether, Alkohol, Wasser.

JULIUS[1]) hat die Absorptionsspectra einer Reihe von anorganischen organischen Substanzen spectrobolometrisch untersucht, wobei er die Dispersi curve von LANGLEY bis 20 μ geradlinig verlängerte, was nach RUBENS (s. o.) n

[1]) JULIUS, Verh. d. kongl. Akad. d. Wetenschaft. Amsterdam Del. I, I. 1892. Beibl. pag. 34. 1893.

erlaubt ist. Die Flüssigkeiten wurden in Steinsalztröge gefüllt, nur Wasser in ein Flussspathgefäss, bei dem der Verf. bis 11·5 μ keine Absorption findet (s. dagegen oben PASCHEN).

Seine Resultate sind in folgender Tabelle im Wesentlichen enthalten. Darin bedeuten die doppelt unterstrichenen Zahlen sehr starke, die einfach unterstrichenen mässig starke, die übrigen schwache Absorptionsbanden. *d* ist die Dicke der absorbirenden Schicht in Millimetern.

1. Isoamylalkohol, $C_5H_{11}OH$.
d = 0·24 *mm*.
Wellenlänge der Absorptionsmaxima.
λ = 3·45 μ; 5·15 μ; 6 81 μ; 8·1 bis über 20 μ.

2. Isobutylalkohol, C_4H_9OH.
d = 0·23 *mm*.
λ = 3·45 μ; 5·15 μ; 6·8 (?) μ; 8·1 bis über 20 μ.

3. Normalbutylalkohol, C_4H_9OH.
d = 0·23.
λ = 3·45 μ; 6·45 μ; 8·1 bis über 20 μ.

4. Propylalkohol, C_3H_7OH.
d = 0·24.
λ = 8·45 μ; 6·85 μ; 8·0 bis über 20 μ.

5. Aethylalkohol, C_2H_5OH.
d = 0·20.
λ = 0·9 (?) μ; 3·45 μ; 5·58 μ; 6·8 μ; 8·0 bis über 20 μ.

6. Methylalkohol, CH OH.
d = 0·25.
λ = 3·45 μ; 5·15 μ; 7·0 bis über 20 μ.

7. Aethyläther, $(C_2H_5)_2O$.
d = 0·23.
λ = 0·9 μ; 1·3 μ; 2·2 μ; 3·45 μ; 5·58 μ; 6·42 μ; 8·5 μ; 9·4 μ; 10·25 μ; 11·5 bis über 20 μ.

8. Aethylsulfhydrat, C_2H_5SH.
d = 0·25.
λ = 2·2 μ; 3·45 μ; 3·88 μ; 5·58 μ; 6·45 μ; 8·6 μ; 10·4 μ; 13·7 μ; 16·5 μ.

9. Dipropyl, $(C_3H_7)_2$.
d = 0·20.
=2·22 μ; 3·45 μ; 5·15 (?) μ; 6·42 μ; 8·55 μ; 9·3 μ; 10·6 μ; 12·3 μ; 14·8 μ; 16·3 μ.

10. Benzol, C_6H_6.
d = 0·21.
λ = 2·2 μ; 3·21 μ; 4·30 μ; 6·0 μ; 8·05 μ; 8·98 μ; 9·9 μ; 11·2 μ; 11·9 μ.

11. Chloroform, $CHCl_3$.
d = 0·20.
λ = 3·30 μ; 7·90 μ; 8 65 μ; 11·13 μ; 14·6 μ.

12. Chlorkohlenstoff, CCl_4.
d = 0·20.
λ = 7·60 μ; 11·10 μ; 16·3 μ.

13. Phosphorchlorür, PCl_3.
$d = 0·25$.
λ = 10·08 μ; 12·4 μ; 14·1 μ; 16·1 μ.

14. Bromoform, $CHBr_3$.
$d = 0·21$.
λ = 3·22 μ; 4·46 μ; 6·42 μ; 8·6 μ; 10·5 μ; 12·7 μ; 14·1 μ.

15. Siliciumchlorid, $SiCl_4$.
$d = 0·22$.
λ = 6·1 μ; 6·85 μ; 11·1 μ; 13·0 μ; 14·85 μ.

16. Siliciumchloroform, $SiHCl_3$.
$d = 0·22$.
λ = 3·30 μ (?); 6·0 μ; 11·1 μ; 13·0 μ; 14·9 μ.

17. Schwefelchlorür, S_2Cl_2.
$d = 0·23$.
λ = 3·88 μ; 645 μ; 9·65 μ; 11·8 μ; 12·9 μ; 14·05 μ; 16·2 μ.

18. Schwefelkohlenstoff, CS_2.
$d = 0·22$.
λ = 4·65 μ; 8·05 μ.

19. Diamant, C.
$d = 4·25$.
λ = 3·00 μ; 3·98 μ; 5·05 μ; 9·5 bis über 20 μ.

20. Wasser, H_2O.
$d = 0·17$.
λ = 1·42 μ; 1·0 μ; 3 bis über 20 μ.

21. Chlornatriumlösung.
$d = 0·04$.
λ = 1·42 μ; 1·9 μ; 3·00 μ; 4·99 μ; 7·2 μ; 9 bis über 20 μ.

Die Absorption von flüssigem Aether; Benzol, Schwefelkohlenstoff und Diamant hat ANGSTRÖM[1]) bolometrisch gemessen. Danach ist die Absorpt wenn man zusammengehörige Banden in eckige Klammern einschliesst.

Aether (flüssig).
[λ = 1·59 μ; λ = 3·45 μ; λ = 5·53—5·92 μ; λ = 9·89 bis über 16 μ].

Benzol (flüssig).
[λ = 1·98 bis λ = 4·12 μ] [λ = 5·02 bis λ = 11·67 μ].

Schwefelkohlenstoff (flüssig.
[λ = 3·5 bis 5·73 μ] [λ = 6·6 bis 10·0 μ].

Diamant.
Absorptionsbande von λ = 1·9 bis über 15 μ mit Maximis bei λ = 2·6 u d λ = 4·12 μ

Flüssiges Wasser.
zeigt nach PASCHEN[2]) Absorptionsbanden bei

1) λ = 5·624 bis 6·335 μ
2) λ = 4·405 bis 5·146 μ
3) λ = 2·358 bis 3·769 μ
4) λ = 1·768 bis 2·360 μ
5) λ = 1·436 bis 1·768 μ

[1]) ANGSTRÖM, Phys. Rev. 1, pag. 597. 1892.
[2]) PASCHEN, WIED. Ann. 52, pag. 299. 1894; 53, pag. 334. 1894.

NICHOLS[1]) untersuchte die Absorptionsspectra einiger Substanzen mit der Thermosäule. Er fand, dass

Glas nahezu gleichmässig diatherman ist bis $\lambda = 3\ \mu$,

Hartgummi wird gleich im Ultrarothen diatherman, die Durchlässigkeit wächst bis $\lambda = 0{\cdot}9$ und bleibt dann constant bis $\lambda = 3\ \mu$,

Quarz wird immer mehr durchlässig von $\lambda = 0{\cdot}76$ bis $\lambda = 3\ \mu$,

Lampenruss absorbirt für alle λ nahezu dasselbe,

Kobaltglas hat ein starkes Absorptionsband bei $\lambda = 0{\cdot}82$ und bei $\lambda = 1{\cdot}85\ \mu$,

Alkohol ist gleichmässig diatherman von $\lambda = 0{\cdot}776$ bis $\lambda = 0{\cdot}941$, dann nimmt die Diathermansie ab und bei $\lambda = 1{\cdot}4\ \mu$ ist starke Absorption vorhanden.

Chlorophyll in Alkohol
Kaliumalaun in Wasser } vermindern die Diathermansie nicht,
Natriumalaun in Wasser

dagegen Ammoniumeisensulfat vermindert in Lösung die Diathermansie des Wassers.

Die bolometrische Messung der Absorption lässt sich natürlich auch auf das sichtbare Spectrum ausdehnen. Dabei findet AYMMONET[2]), dass man durch Messung der Strahlungsintensität sogar im sichtbaren Spectrum bei Chloroform, Wasser und einigen Gläsern Maxima und Minima findet, die man mit dem Auge nicht sieht. Das Auge ist dann für Helligkeitsunterschiede weniger empfindlich, als der bolometrische Messapparat für Unterschiede in der Intensität.

b) Gase und Dämpfe.

Eine Reihe von Gasen und Dämpfen und deren Flüssigkeiten hat ANGSTRÖM[3]) auf ihr Absorptionsspectrum untersucht, ebenfalls spectrobolometrisch, wobei er die Wellenlängen aus der LANGLEY'schen Dispersionscurve für Steinsalz entnahm. Folgendes sind die Resultate, wobei wieder die sehr starken Absorptionen doppelt die mässig starken einfach, die schwachen gar nicht unterstrichen sind. Zusammengehörige Banden sind in eckige Klammern eingeschlossen.

1) Aethylengas, C_2H_4.

$[\lambda = 1{\cdot}87\ \mu;\ \underline{2{\cdot}78\ \mu};\ \underline{\underline{4{\cdot}32\ \mu}};\ \underline{9{\cdot}21\ \mu};\ 11{\cdot}18\ \mu];\ \underline{\underline{13{\cdot}45 \text{ bis über } 16\ \mu}}.$

2) Aethan.

$[\lambda = \underline{1{\cdot}28 \text{ bis } \lambda = 3{\cdot}92\ \mu}];\ [\lambda = \underline{\underline{8{\cdot}4 \text{ bis } \lambda = 13{\cdot}24\ \mu}}].$

3) Kohlensäure.

$\lambda = 2{\cdot}60\ \mu;\ \lambda = \underline{\underline{4{\cdot}32\ \mu}}.$

4) Kohlenoxyd.

$\lambda = 2{\cdot}48\ \mu;\ \lambda = \underline{\underline{4{\cdot}52\ \mu}}.$

5) Aetherdampf.

$[\lambda = 1{\cdot}59\ \mu;\ \lambda = \underline{3{\cdot}45\ \mu};\ \lambda = 5{\cdot}53 - 5{\cdot}92\ \lambda;\ \lambda = \underline{\underline{9{\cdot}89\ \mu \text{ bis über } 16\ \mu}}].$

6) Aether (flüssig).

Zeigt dieselbe Absorption wie der Dampf, nur etwas gegen kürzere Wellen verschoben.

---

1) NICHOLS, Phys. Review 1, pag. 1. 1892.

2) AYMMONET, Compt. rend. 119, pag. 50. 1894.

3) ANGSTRÖM, Ofversigt K. Vet. Akad. Forhandlingar 46, pag. 549. 1889; 47, pag. 331 1890; Physik. Revue 1, pag. 597. 1892.

7) Benzol, Dampf.

$[\lambda = 1{\cdot}98$ bis $\lambda = 4{\cdot}12\ \mu]$; $[\lambda = 5{\cdot}02$ bis $\lambda = 11{\cdot}67\ \mu]$.

8) Benzol (flüssig).

Zeigt dieselbe Absorption wie der Dampf.

9) Schwefelkohlenstoff (Dampf).

$[\lambda = 3{\cdot}01$ bis $\lambda = 5{\cdot}73\ \mu]$; $[\lambda = 6{\cdot}72$ bis $\lambda = 11{\cdot}28\ \mu]$.

10. Schwefelkohlenstoff (flüssig).

$[\lambda = 3{\cdot}5$ bis $5{\cdot}73\ \mu]$; $[\lambda = 6{\cdot}6$ bis $\lambda = 10\ \mu]$.

PASCHEN[1]) hat die Absorption des Wasserdampfs bei 100° und des flüssigen Wassers untersucht. Er fand die Absorptionscurve des Wasserdampfs ganz ähnlich der Emissionscurve desselben. Sie zeigte folgende Maxima der Absorption

1) $\lambda = 1{\cdot}141 - 1{\cdot}733\ \mu$; 2) $\lambda = 1{\cdot}73$ bis $2{\cdot}245\ \mu$; 3) $\lambda = 2{\cdot}242 - 3{\cdot}272\ \mu$;
4) $4{\cdot}860 - 6{\cdot}520\ \mu$; Maximum bei $5{\cdot}900\ \mu$; 5) $\lambda = 6{\cdot}25\ \mu$ bis $8{\cdot}54\ \mu$;
Maximum bei $6{\cdot}527\ \mu$.

Die Resultate für flüssige Wasser sind oben angegeben.

IX. Die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der Temperatur und Wellenlänge.

a) Die Gesetze von DULONG und PETIT, ROSETTI und VIOLLE.

Die Frage, in welcher Weise die von einem Körper ausgestrahlte Wärmemenge abhängt von der Temperatur der Körper, lässt sich experimentell nur indirekt beantworten, da zur Messung der Wärmemenge ausser dem höher temperirten strahlenden Körper immer ein nieder temperirter bestrahlter Körper, der die Wärmemenge misst, nothwendig ist.

DULONG und PETIT[2]) haben zuerst das Gesetz aus ihren Beobachtungen zu entnehmen geglaubt, dass die Wärmemenge, die ein Körper von der nach Celsiusgraden gemessenen Temperatur t in der Zeiteinheit pro Flächeneinheit ausstrahlt, gesetzt werden kann

$$W = m a^t,$$

wo a eine für alle Körper gleiche Zahl 1·0077 ist, während m von der Beschaffenheit der Oberfläche des strahlenden Körpers abhängt. Um die Strahlungsmenge zu messen, brachten sie ein Quecksilberthermometer, das bis zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt war, in eine grosse, kupferne Hohlkugel, aus der sie die Luft bis auf etwa 2 *mm* Druck auspumpten, und bestimmten die Abkühlungsgeschwindigkeit. Den Einfluss der Wärmeübertragung durch Leitung und Strömung auf diese Geschwindigkeit suchten sie durch Beobachtungen bei verschiedenen Gasdrucken zu eliminiren, was aber nicht richtig geschehen konnte, da, wie spätere Versuche über Wärmeleitung der Gase (s. Wärmeleitung) lehrten, die Leitung bei 2 *mm* Druck noch ganz ebenso stark ist, wie bei Atmosphärendruck, und nur die Strömung vermindert ist.

Die Versuchsmethode von DULONG und PETIT wurde dann von DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[3]) mit grosser Sorgfalt an Thermometern verschiedener Form, theils nackten, theils versilberten, geschwärzten oder vergoldeten wiederholt. Sie fanden

---

1) PASCHEN, WIED. Ann. 52, pag. 209. 1894; 53, pag. 334. 1894.

2) DULONG und PETIT, Ann. chim. phys. 7, pag. 225. 1818.

3) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Ann. chim. phys. 16, pag. 337. 1846; 32, pag. 388. 1848.

das Gesetz von DULONG und PETIT innerhalb ihrer Beobachtungstemperaturen bestätigt.

Auch als DE LA PROVOSTAYE und DESAINS[1]) die Wärmeabgabe von Quellen hoher Temperatur, nämlich von galvanisch glühenden Drähten maassen, glaubten sie das Gesetz von DULONG und PETIT noch im Wesentlichen bestätigt zu finden, ebenso HOPKINS[2]), der die Ausstrahlung von verschiedenen mineralischen Substanzen maass. Aber es wurden auch schon bald Einwände gegen das DULONG-PETIT'sche Gesetz erhoben, zunächst von WILHELMY[3]), dann hauptsächlich von SORET[4]). SORET beobachtete die Temperaturerhöhungen, welche ein Thermometer einerseits unter der Wirkung der Sonnenstrahlen erfuhr, andererseits durch eine Zirkon- oder Magnesiascheibe, die durch ein Knallgasgebläse erhitzt war und wobei die Scheibe, vom Thermometer aus gesehen, dieselbe Grösse hatte, wie die Sonne. Die Temperaturerhöhungen verhielten sich dabei wie 29:1. Daraus kann man unter gewissen plausiblen Annahmen, und unter Annahme des Strahlungsgesetzes die Temperatur der Sonne berechnen und die auffallend kleine Zahl, die man dann erhält, gab SORET Anlass, das DULONG-PETIT'sche Gesetz zu bestreiten[5]).

DRAPER[6]) hat 1847 die Wärmestrahlung eines galvanisch erwärmten Metalldrahtes gemessen und — wenn auch seine Temperaturangaben sehr ungenau sind — folgende Zahlen für die Wärmestrahlung in relativem Maasse gefunden.

Absolute Temperatur des Drahtes	Intensität der Wärmestrahlung	Absolute Temperatur des Drahtes	Intensität der Wärmestraälung
800°	0·87	1247°	5·00
864°	1·10	1311°	6·80
927°	1·50	1375°	8·60
991°	1·80	1439°	10·00
1055°	2·20	1502°	12·50
1119°	2·80	1566°	15·50
1183°	3·70		

Daraus folgt also z. B., dass die Wärmeabgaben bei 800°, 1200°, 1600° sich verhalten etwa wie

$$1:5:16$$

während aus dem Gesetz von DULONG und PETIT die Verhältnisse folgen würden

$$1:21{\cdot}5:462{\cdot}2.$$

Auch ERICSSON[7]) hat eine grosse Anzahl zum Theil sehr interessanter Versuche angestellt, um die Wärmestrahlung bei verschiedenen Temperaturen zu messen und fand immer ganz erhebliche Abweichungen vom Gesetz von DULONG und PETIT. Indess geben seine Versuche nicht die reine Wärmestrahlung und seine Zahlen sind daher nicht maassgebend[8]). Ebenso sprachen sich DONALD MACFARLANE[9]) und LANGLEY[10]) gegen das DULONG-PETIT'sche Gesetz aus.

1) DE LA PROVOSTAYE und DESAINS, Compt. rend. 38, pag. 440. 1854.
2) HOPKINS, Phil. Trans. 1868, pag. 379.
3) WILHELMY, POGG. Ann. 84, pag. 119. 1851.
4) SORET, Arch. sc. phys. (2) 44, pag. 226; 45, pag. 222. 1872.
5) STRUTT, Nature 6, pag. 5. 1872.
6) DRAPER, Scientific Memoirs, pag. 44.
7) ERICSSON, Contributions to the Centennial exhibition 1872, pag. 49; Nature 6, pag. 106. 1872.
8) STEFAN, Wien. Bericht 79 II, pag. 429. 1879.
9) DONALD MACFARLANE, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 465. 1875.
10) LANGLEY, Nat. Acad. of Philadelphia Oct. 1876.

Aus DRAPER's oben angeführten Versuchen zog übrigens ein englisches Comité[1]) den Schluss, dass die Intensität der leuchtenden Strahlung J und die Intensität der totalen Strahlung R mit der Temperatur in folgendem Zusammenhang stehe

$$n^2 J = 990° + n \cdot 46° \quad (n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \; . \; . \; . \; .)$$
$$n^2 R = 580° + n \cdot 346° \; (n = 1 \cdot 2 \cdot 3 \; . \; . \; . \; .),$$

die erste Formel beginnt ihre Gültigkeit bei der Temperatur 990° C., die zweite bei 580° C.

ROSETTI[2]) führte mittelst der Thermosäule Messungen über die Wärmestrahlung von hoch erhitzten Körpern aus und fand ebenfalls die DULONG-PETIT'sche Formel ungültig. Dagegen liessen sich seine Versuche durch folgende Formel darstellen, in der T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, ϑ die des bestrahlten Korpers (Thermoelement) ist und a und b Constanten sind, während W die ausgestrahlte Wärmemenge ist:

$$W = aT^2 (T - \vartheta) - b(T - \vartheta).$$

Bis 800° stimmt diese Formel gut mit seinen Beobachtungen überein. Die Formel von ROSETTI wurde später speciell von HAUGTHON[3]) geprüft, doch sind seine Resultate dem Verf. nicht zugänglich. SORET[4]) untersuchte die Wärmestrahlung von glühenden Platindrähten und fand wiederum, dass das DULONG-PETIT'sche Gesetz bei Weitem nicht ausreicht, um die Beobachtungen darzustellen.

Dagegen glaubte VIOLLE[5]) das DULONG-PETIT'sche Gesetz mit einer gewissen Modifikation noch halten zu können, obwohl ja die Form des Gesetzes selbst zeigt, dass es höchstens eine empirische, aber keine rationelle Formel ist. VIOLLE maass nämlich die Wärmestrahlung von glühendem Platin (und zwar der rothen Strahlen) zwischen den Temperaturen 880° und 1775° und erhielt folgende Zahlen für die Intensität J der ausgestrahlten Wärme.

Temperatur	J	Temperatur	J
800°	0·108	1400°	194
900°	0·475	1500°	327
1000°	9·81	1600°	481
1100°	6·10	1700°	587
1200°	17·8	1775°	t.
1300°	45·2		

Diese Beobachtungen lassen sich darstellen durch

$$\log J = - 8 \cdot 244929 + 0 \cdot 011475 t - 0 \cdot 000002969 t^2.$$

Die Formel $J = Aa^t$, worin a nach DULONG und PETIT eine Constante 1·077 sein soll, gilt für diese Beobachtungen nur, wenn $\log a = m - nt$, also $a = \alpha e^{-nt}$ gesetzt wird, worin $m = 0 \cdot 011475$, $n = 0 \cdot 000002969$ ist. Es wird dann a bei

800°	$a = 1 \cdot 0233$	1500°	$a = 1 \cdot 0163$
1000°	$a = 1 \cdot 0198$	1775°	$a = 1 \cdot 0144$.

In einer folgenden Arbeit bestimmte VIOLLE[6]) die Intensität der Strahlung für verschiedene Wellenlängen des sichtbaren Spectrums und fand weder die

---

[1]) Rep. Brit. Ass. 1873, pag. 461.

[2]) ROSETTI, Real. Acc. dei Lincei (3) 2, pag. 64. 1878, gekrönte Preisschrift.

[3]) HAUGHTON, Proc. R. Dublin. Soc. (2) II part VI, pag. 417. 1880.

[4]) SORET, Arch. sc. phys. nat. (3) 1, pag. 86. 1879.

[5]) VIOLLE, Compt. rend. 88, pag. 171. 1879.

[6]) VIOLLE, Compt. rend. 92, pag. 866. 1881.

ULONG-PETIT'sche Formel noch die gleich zu erwähnende Formel von STEFAN ltig. Er stellte vielmehr für seine Beobachtung zuerst eine Formel auf von r Form

$$J = mT^3(1 + \varepsilon\alpha^{-T})^T,$$

rin T die absolute Temperatur, m, ε, α Constanten sind. In einer weiteren Abndlung[1]) dagegen zeigte er, dass sich seine Beobachtungen darstellen lassen rch

$$J = mTb^{T^2}a^T,$$

m ein constanter Coëfficient, b die Zahl 0·9999938, a = 1·03550 — 13 λ ist d λ die Wellenlänge bedeutet. Diese Formel stellt also nach ihm nicht blos Gesamtstrahlung, sondern auch die Strahlung für die verschiedenen Wellengen dar. Die beobachteten Werthe, denen diese Formel genügt, zusammen it den nach dieser Formel berechneten sind folgende:

I. λ = 656(a = 1·02713).

t	J beob.	J ber.	t	J beob.	J ber.
775°	—	—	1500°	161	161·7
954°	1	1	1775°	507	507
1045°	3·0	2·7			

II. λ = 589·2(a = 1·02772).

t	J beob.	J ber.	t	J beob.	J ber.
775°	0·04	0·03	1500°	219	219
954°	1	1	1775°	807	805
1045°	3·2	2·8			

III. λ = 535(a = 1·02838).

t	J beob.	J ber.	t	J beob.	J ber.
775°	—	—	1500°	311	315
954°	1	1	1775°	1371	1377
1045°	3·4	3·1			

IV. λ = 482(a = 1·02935).

t	J beob.	J ber.	t	J beob.	J ber.
775°	—	—	1500°	142	143
954°	—	—	1775°	807	812·7
1054°	1	1			

Die Experimente von DULONG und PETIT lassen sich auch mit dieser Formel darstellen, wenn man a = 1·01161 setzt. In einer neueren Arbeit bestimmt VIOLLE[2]) die Strahlung im Infrarothen eines glühenden Platindrahtes und findet bei:

	T = 1000°	1200°	1400°	1600°
die Intensität	J = 1	1·85	2·47°	2·91.

VIOLLE[3]) hat auch mit der Thermosäule die Gesammtstrahlung von erstarrendem Silber gemessen, in relativem Maasse, um zu erkennen, ob sie während

[1]) VIOLLE, Compt. rend. 92, pag. 1204. 1881.
[2]) VIOLLE, Journ. de phys. (3) I, pag. 298. 1893.
[3]) VIOLLE, Compt. rend. 96, pag. 1033. 1883.

des Erstarrens constant bleibt. In der That war sie ziemlich const
Zwischenzeiten von je $\frac{1}{2}$ *min* erhielt er die Zahlen:

94 93·5 93 93 93 93 92·5 93 93 92 91 91·5 96 90 90
90 89·5 92 92.

In einer späteren Arbeit[1]) bestimmte er das Verhältniss der Gesammtst des schmelzenden Platins zu der des schmelzenden Silbers und fand d hältniss

$$\frac{\text{Intensität der Strahlung von schmelzendem Platin}}{\text{Intensität der Strahlung von schmelzendem Silber}} = 54,$$

eine Bestimmung, die für die folgenden Erörterungen wichtig ist.

b) Die Gesetze von Stefan und Weber.

Eine sehr wichtige und interessante Untersuchung über das Ges Wärmestrahlung publicirte Stefan[2]) im Jahre 1879. Er zeigte nämlich, d sämmtliche bis dahin publicirte Versuche, wenn man sie kritisch bel zusammenfassen lassen in der Aussage, dass die von einem Körpe gestrahlte Wärmemenge proportional ist der vierten Potenz absoluten Temperatur. Bezeichnet Q die pro Zeiteinheit und Fläc heit ausgestrahlte Wärmemenge, so ist:

$$Q = \sigma T^4,$$

wo σ eine von der Natur des Körpers allein abhängige Constante, die Emn constante ist.

Stefan kam nach seiner Angabe auf diese Formel dadurch, dass T gefunden hatte, dass die Strahlung eines glühenden Platindrahtes, wenn der schwachen Rothgluh (etwa 525°) zur hellen Weissgluth (etwa 120 bracht wurde, von 10·4—122, also um das 11·7 fache zunahm. Das Ve der absoluten Temperaturen 273 + 1200 und 273 + 525 giebt in der Potenz 11·6.

Er prüfte nun dieses Gesetz an den Beobachtungen von Dulong un Als das Thermometer die in der ersten Reihe stehenden Temperatur und in einer Hülle von 0° sich abkühlte, zeigte es nach den Beobac die in der zweiten Reihe stehenden Abkühlungsgeschwindigkeiten. Be man diese nach dem Gesetz der vierten Potenzen, so erhält man die dritten Reihe stehenden Zahlen:

Temp.	Abkühlungsgeschwindigkeiten	
	beob.	ber.
80°	1·74	1·66
100°	2·30	2·30
120°	3·02	3·05
140°	3·88	3·92
160°	4·89	4·93
180·	6·16	6·09
200°	7·40	7·42
220°	8·81	8·92
240°	10·69	10·62

Die Berechnung liefert ebenso gute Resultate, wie die nach dem Ge Dulong und Petit.

---

1) Violle, Compt. rend. 105, pag. 163. 1883.

2) Stefan, Wien. Ber. 79 (2), pag. 391. 1879.

STEFAN zeigte ferner, dass und wie die Versuche von DULONG und PETIT wegen der Wärmeleitung zu korrigiren seien und dass diese Correctur bei den Versuchen mit versilbertem Thermometer so viel ausmacht, dass diese letzteren für Strahlungsversuche gar nicht zu brauchen sind. Ebenso zeigte er, dass seine Formel sich den Versuchen von DE LA PREVOSTAYE und DESAINS ebenso gut, oder sogar besser anschliesst, als die von DULONG und PETIT.

Die oben (pag. 243) erwähnten Versuche von DRAPER zeigen ebenfalls angenäherte Uebereinstimmung mit dem Gesetz der vierten Potenzen. Denn es geben diese Versuche, wie oben erwähnt, das Verhältniss der ausgestrahlten Wärmemengen bei 800°, 1200°, 1600° wie 1:5:16 und eben dasselbe Verhältniss besteht zwischen den Zahlen:

$$(1073)^4 : (1473)^4 : (1873)^4$$

während nach DULONG und PETIT diese Verhältnisse werden müssten:

$$1 : 21 \cdot 5 : 462 \cdot 2$$

Das STEFAN'sche Gesetz gab also für alle bis dahin beobachteten Strahlungsgrössen einen einfachen Zusammenhang, und es war zunächst zu prüfen, wie sich dieses Gesetz nun exakten Versuchen gegenüber bewähren würde.

Das STEFAN'sche Gesetz lässt sich aber, wie BOLTZMANN[1]) gezeigt hat, auch einigermaassen theoretisch aus der elektromagnetischen Lichttheorie und dem zweiten Hauptsatz begründen. BOLTZMANN benutzt eine Idee von BARTOLI[2]), um folgenden Kreisprocess zu bilden.

In einem Hohlcylinder von absolut schwarzer, Wärme nicht durchlassender Umhüllung sei ein eben solcher Stempel S verschiebbar. Derselbe berühre Anfangs die Basis B des Cylinders, welche den Flächeninhalt 1 und die Temperatur t haben soll, und entferne sich von derselben bis zur Distanz a nach rechts. In jedem Raume ist in Folge der Wärmestrahlung Energie vorhanden. Diese Energie sei pro Volumeneinheit $\psi(T)$, so ist die in dem Raume zwischen B und S vorhandene Strahlungsenergie, im Arbeitsmaass ausgedrückt,

$$a\psi(T_0).$$

Ausserdem gehört zur Bewegung von S eine gewisse Arbeit, die gleich $af(T_0)$ gesetzt werden möge. Beide Energiemengen sollen von B geliefert werden. Nun werde B von S durch einen zweiten Stempel abgesperrt und S bewege sich nun adiabatisch um die Strecke x weiter. Dabei muss dann:

$$d(a+x)\psi(T) = -f(T)dx$$

sein. Der Raum rechts von S solle von Anfang an die so entstehende Temperatur T gehabt haben und die Gegenfläche des Cylinders G soll die ganze durch Volumenverkleinerung und Arbeitsleistung entstehende Wärme

$$(a+x)\psi(T) + f(T)$$

aufnehmen. Da der Process umkehrbar ist, liefert der zweite Hauptsatz:

$$\frac{(a+x)[\psi(T)+f(T)]}{T} = \frac{a[\psi(T_0)+f(T_0)]}{T_0} = c.$$

Sind a und T_0 constant, also auch c und addirt man rechts und links

$$d(a+x)f(T),$$

so erhält man

$$\psi dT + f dT = T df.$$

---

1) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 291. 1884.

2) BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore, Florenz bei Le Monnier 1876.

Nimmt man an, dass, wie in der Gastheorie, die Strahlung nach jeder der 3 Coordinatenaxen mit $\frac{1}{3}$ ihres Werthes drückt, so ist

$$f(T) = \tfrac{1}{3}\psi(T)$$

und die obige Gleichung wird

$$\tfrac{4}{3}\psi dT = \tfrac{1}{3}Td\psi$$

$$\frac{d\psi}{\psi} = 4\frac{dT}{T}$$

$$\psi = \sigma T^4$$

das STEFAN'sche Gesetz[1]).

Das STEFAN'sche Gesetz giebt nur die Gesammtstrahlung als Function der Temperatur. Eine Formel dagegen, die die Strahlung als Function der Temperatur und Wellenlänge ergeben soll, hat H. F. WEBER[2]) aufgestellt. Er setzt nämlich die Wärmemenge, welche von einem Element dF eines strahlenden, festen Körpers auf ein Element dF_1 fällt, von der Wellenlänge λ und der Temperatur T

$$d^2 s = \frac{dF\, dF_1 \cos w \cos w_1}{r^2} \frac{c}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}},$$

wo w und w_1 die Winkel sind, welche die Normalen von dF und dF_1 mit r bilden. a ist eine allen Körpern gemeinsame Constante 0·0043, während b und c Constanten für die verschiedenen Körper sind. WEBER bezeichnet a als Temperaturcoëfficient, b als Leuchtvermögen, c als Emmissionsconstante.

Ein Körper von der Oberfläche F strahlt daher von der Wellenlänge λ nach allen Seiten.

$$s = c\pi F \frac{1}{\lambda^2} e^{aT - \frac{1}{b^2 T^2 \lambda^2}}.$$

Diese Grösse bezeichnet WEBER als die Stärke der homogenen Strahlung.

Die gesammte Strahlung (von allen Wellenlängen von 0 bis ∞) ist dann

$$S = c\frac{b\pi \sqrt{\pi}}{2} F e^{aT} T = C \cdot F \cdot T \cdot e^{aT}.$$

C ist die Constante der Gesammtstrahlung.

Diese Formeln sollen nach WEBER die Beobachtungen von BOTTOMLEY, SCHLEIERMACHER, GRAETZ, VIOLLE, LANGLEY, NICHOLS, GARBE, TYNDALL u. A. vollkommen darstellen. Indess hat GRAETZ[3]) gezeigt, dass seine weiter unten angeführten Versuche durch das WEBER'sche Gesetz bedeutend schlechter dargestellt werden, als durch das STEFAN'sche Gesetz, ja selbst als durch das Gesetz von DULONG und PETIT. Berechnet man nämlich aus den unten angeführten 3 Beobachtungsreihen die Constante m für das

Gesetz von DULONG und PETIT $S = ma^{\theta}$,

ferner die Constanten σ für das

Gesetz von STEFAN $S = \sigma T^4$,

endlich die Constanten C für das

Gesetz von WEBER $S = CTe^{aT}$,

so findet man

$$m_1 = 0{\cdot}01253 \qquad m_2 = 0{\cdot}01381 \qquad m_3 = 0{\cdot}01353$$
$$\sigma_1 = 1{\cdot}086 \cdot 10^{-12} \qquad \sigma_2 = 1{\cdot}057 \cdot 10^{-12} \qquad \sigma_3 = 1{\cdot}085 \cdot 10^{-12}$$
$$C_1 = 1{\cdot}369 \cdot 10^{-5} \qquad C_2 = 1{\cdot}733 \cdot 10^{-5} \qquad C_3 = 2{\cdot}000 \cdot 10^{-5}.$$

---

[1]) S. darüber auch GALITZINE, WIED. Ann. 47, pag. 479. 1892.

[2]) WEBER, Berl. Akad. 1888, pag. 565.

[3]) GRAETZ, WIED. Ann. 36, pag. 857. 1889; s. a. FERREL, Sell. Journ. (3) 39, pag. 132. 1890.

Die letzten Werthe, die constant sein sollen, weichen also um 30% von einander ab.

Ebensowenig genügen die Versuche von SCHLEIERMACHER dem WEBER'schen Gesetz und auch aus den Beobachtungen von VIOLLE lässt sich das WEBER'sche Gesetz nicht bestätigen.

Eine scheinbar sehr schlagende Bestätigung seiner Formel erhielt nämlich WEBER aus den oben angeführten Beobachtungen von VIOLLE über das Verhältniss der Gesammtstrahlung des schmelzenden Platins zu der des schmelzenden Silbers, eine Bestätigung, welche ihm die Gültigkeit seiner Formel bis nahe an 1700° beweist. Dieses Verhältniss, das experimentell zu 56·7 von WEBER gefunden wurde (VIOLLE fand 54, s. o. pag. 246), drückt sich aus durch:

$$\frac{C_1}{C_2}\,\frac{\left(\frac{T_1}{T_0}\,e^{a(T_1-T_0)}-1\right)}{\left(\frac{T_2}{T_0}\,e^{a(T_2-T_0)}-1\right)},$$

worin $T_1 = 2048$, $T = 1227$ die Schmelzpunkte von Platin und Silber, $T_0 = 290$ die Temperatur der Umgebung ist. Nun ergiebt sich der Faktor von C_1/C_2 allein zu 57·6; es kommt also allein auf den Werth von C_1/C_2, das Verhältniss der Emissionsvermögen von Platin und Silber an. Dieses Verhältniss bestimmt H. WEBER für möglichst reine Metalle zu 1·032, so dass sich der Werth 59·1 statt des beobachteten 56·7 berechnet, eine unwesentliche Abweichung. Die Zahl 1·032 aber ist ganz wesentlich verschieden von den anderen Bestimmungen des Verhältnisses dieser Emissionsvermögen. DE LA PROVOSTAYE und DESAINS fanden (s. o.) für das Emissionsvermögen (RUSS = 100 gesetzt) von gewalztem Platin 10·74, gewalztem Silber 2·94, also $C_1/C_2 = 3{\cdot}69$, von geglättetem Platin 9·09, geglättetem Silber, 2·38 also $C_1/C_2 = 3{\cdot}81$. Aus Reflexionsversuchen fanden sie für das Absorptionsvermögen, das dem Emissionsvermögen gleich ist, Werthe, die zwischen 4 und 7 schwanken. Mit dem Werth $C_1/C_2 = 4$ ergiebt sich die VIOLLE'sche Zahl, die zu 56·7 beobachtet wurde, aus der WEBER'schen Formel zu 230·4. Ebensowenig liefert die WEBER'sche Formel einen genauen Anschluss an die Messungen von LANGLEY über die homogene Strahlung. Die Versuche von GARBE (s. u.) werden zwar gut durch sie dargestellt, doch hat sie für diese nur die Bedeutung einer Interpolationsformel mit 2 Constanten, die nicht mehr leistet, als andere vorhandene Formeln.

c) Weitere Versuche zur Prüfung der Strahlungsgesetze.

Die erste Probe auf die Gültigkeit des STEFAN'schen Gesetzes wurde von GRAETZ[1]) angestellt, welcher die Abkühlung eines Thermometers in einer Hülle, die bei den Versuchen I, II, III auf 0°, 100°, 182·7° gehalten war, bestimmte, wobei die Wärmeleitung durch bis auf das Aeusserste fortgesetztes Evacuiren beseitigt war. Ist r der Radius des Cylinders, c die specifische Wärme des Thermometers, so ergaben sich bei Anwendung der Formel

$$Q = \sigma T^4$$

folgende mit den beobachteten zusammengestellten berechneten Werthe.

---

1) GRAETZ, WIED. Ann. 11, pag. 913. 1880.

I.

T	(t)	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16 r^2 \pi}{c_0} \cdot 10^{11}$
336·0	—	0	0	± 0	—
330·8	41	41	41·35	— 0·35	7·465
325·6	47	88	87·85	— 0·15	7·323
320·4	55	143	140·66	+ 2·34	7·107
315·2	61	204	200·74	+ 3·26	7·298
310·0	71	275	271·24	+ 3·76	7·349
304·7	81	356	356·39	— 0·39	7·781
299·5	96	454	457·97	— 3·97	7·833
394·2	135	587	587·49	— 0·49	7·101
					Mittel $7{\cdot}404 \cdot 10^{-11}$

Daraus ergiebt sich $\sigma = 1{\cdot}086 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunde}}$.

II.

T	(t)	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16 r^2 \pi}{c_0} \cdot 10^{11}$
436·6	—	0	± 0	± 0	—
431·7	17	17	17·06	— 0·06	7·134
426·8	19	36	35·97	+ 0·03	7·076
421·8	22	58	57·55	+ 0·45	6·971
416·9	25	83	81·41	+ 1·59	6·785
411·9	27	110	109·21	+ 0·79	7·319
407·0	32	142	140·72	+ 1·28	6·998
402·0	37	179	178·76	+ 0·24	7·308
397·0	45	224	224·92	— 0·92	7·299
					Mittel $7{\cdot}110 \cdot 10^{-11}$

Daraus ergiebt sich $\sigma = 1{\cdot}057 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunde}}$.

III.

T	(t)	ϑ beobachtet	ϑ berechnet	Differenz	$\sigma \cdot \frac{16 r^2 \pi}{c_0} \cdot 10^{11}$
508·6		0	± 0	± 0	—
503·9	11	11	11·44	— 0·74	7·588
499·2	13	24	24·24	— 0·24	7·188
491·4	16	40	39·06	+ 0·94	6·758
489·7	17	57	55·72	+ 1·28	7·159
484·9	19	76	75·61	+ 0·39	7·638
480·2	23	99	98·90	+ 0·10	7·409
475·4	29	128	120·30	— 0·30	7·398
					Mittel $7{\cdot}305 \cdot 10^{-11}$

Daraus ergiebt sich $\sigma = 1{\cdot}085 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2 \text{ Secunde}}$.

Die 3 Beobachtungsreihen liefern also 3 Werthe von σ, die bis auf ! übereinstimmen, und zeigen dadurch die Anwendbarkeit des STEFAN'schen setzes. Nach dem Gesetz von DULONG und PETIT berechnet, gaben die 3 Rei für den Faktor in der Formel:

$$Q = m a^t$$

die 3 Werthe 0·01253, 0·01381, 0·01353, die um 10% von einander abweichen, also das DULONG-PETIT'sche Gesetz auch für so niedrige Temperatur als ungültig nachweisen. Unter Zugrundelegung des STEFAN'schen Gesetzes liess sich zum ersten Male das absolute Emissionsvermögen eines Körpers, des Glases, bestimmen.

Der Factor σ ist nämlich diejenige Wärmemenge, welche von einem Quadratcentimeter einer Substanz von — 272° C in einer Secunde gegen einen Raum von der absoluten Temperatur 0 (— 273° C.) ausgestrahlt wird. Aus den Beobachtungen ergab sich für Glas:

$$\sigma = 1{\cdot}0846 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Gramm Centigrade}}{\text{Centim.}^2\ \text{Secunden}}.$$

Eine Reihe von Beobachtern haben die Wärmestrahlung dadurch gemessen, dass sie einen Draht galvanisch zum Glühen brachten, innerhalb einer auf constanter Temperatur gehaltenen Hülle, die abgegebene Wärmemenge aus Spannung und Stromstärke berechneten und die Temperatur des Drahtes aus dem Widerstand ermittelten. Solche Versuche liegen, abgesehen von ungenauen älteren, zunächst vor von RIVIÈRE[1]). Er wandte einen Platindrath von $\frac{1}{10}$ *mm* Durchmesser an in einem Glascylinder von 170 *cm* Durchmesser, dessen Oberfläche auf 17·3° durch fliessendes Wasser gehalten wurde. Folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung seiner Zahlen, mit den Berechnungen nach dem DULONG- und PETIT'schen Gesetz und nach dem Gesetz von ROSETTI $Q = nT^2(T - d)$.

Temperatur-überschuss	Abgegebene Wärme	Nach DULONG und PETIT	Nach ROSETTI
50°	38·5	38·4	35·4
100°	94·8	94·7	93·0
150°	175·6	177·4	177·6
200°	284	298·7	293·6
250°	448	476·7	445·4
300°	708	738	638
400°	1610	1684	1164
500°	3300	3721	1907
600°	6035	8197	2904
700°	10160	17552	4193
800°	15980	37891	5808
900°	24110	81688	7788
1000°	34800	176006	10168

Eine Prüfung des STEFAN'schen Strahlungsgesetzes nahm SCHNEEBELI[2]) mittelst des Bolometers vor. Er liess zunächst die Strahlung ausgehen von der versilberten Fläche eines Kupferblechs, das auf verschiedene Temperaturen gebracht wurde, deren Höhe durch ein eingestecktes Thermometer gemessen wurde.

Bezeichnet T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, T_0 die des Bolometers, S die ausgestrahlte Wärmemenge, so ergab sich folgende Reihe:

$$T = 423 \quad 473 \quad 523 \quad 553 \quad 683$$
$$\frac{T^4 - T_0^4}{S} = 39{\cdot}7 \quad 37{\cdot}7 \quad 37{\cdot}1 \quad 37{\cdot}4 \quad 36{\cdot}0.$$

Nach dem STEFAN'schen Gesetz soll $\frac{T^4 - T_0^4}{S}$ constant sein. Weitere Ver-

1) RIVIÈRE, Compt. rend. 95, pag. 452. 1882.

2) SCHNEEBELI, WIED. Ann. 22, pag. 432. 1884.

suche wurden so angestellt, dass als strahlende Fläche ein Luftthermometergefäss aus Porzellan angewandt wurde, das in einem PERROT'schen doppelwandigen Ofen sich befand. Man konnte so die Temperatur direkt messen (auch die der äusseren Thermometerwand?) und durch das Bolometer, das passend vor verschliessbaren Oeffnungen angebracht war, die ausgestrahlte Wärmemenge. Es ergab sich so:

$T =$	397	586	719	853	1007
$\frac{T^4 - T_0^4}{S}$	9·2	10·2	10·5	10·9	10·6.

Die Temperaturen konnten bis zu 1677° gesteigert werden. Das STEFAN'sche Gesetz zeigt sich also im Wesentlichen bestätigt.

WILLIAM SIEMENS[1]) fand auf dieselbe Weise wie RIVIÈRE, wobei allerdings die Wärmeleitung nicht vermieden war, folgende Werthe:

Temperatur der Umgebung	Temperatur des Drahtes	Wärmemenge	Temperatur der Umgebung	Temperatur des Drahtes	Wärmemenge
15·5	—	2·491 Watt	21	1005	385.40 Watt
"	—	5·382 "	"	1037	413·04 "
"	125	22·250 "	"	1164	588·45 "
"	270	48·251 "	"	1185	620·40 "
"	430	82·653 "	"	1240	712·59 "
"	700	167·52 "	"	1272	740·46 "
21	855	251·76 "			

Versuche von ABNEY und FESTING[2]) ähnlicher Art enthalten leider keine brauchbaren Temperaturangaben.

Versuche von BOTTOMLEY[3]) ergaben, dass wenn die Temperatur der Umgebung 15—16° betrug, die von 1 cm^2 Oberfläche des Platindrahtes abgegebene Wärmemenge in Calorien (kleinen) ist, bei der Temperatur.

t	W	t	W
40	$27·99 \cdot 10^{-4}$	592	$2290 \cdot 10^{-4}$
118	$134·6 \cdot 10^{-4}$	677	$3362 \cdot 10^{-4}$
282	$399·2 \cdot 10^{-4}$	752	$3752 \cdot 10^{-4}$
430	$874·6 \cdot 10^{-4}$	820	$6319 \cdot 10^{-4}$
530	$1890 \cdot 10^{-4}$		

In ganz derselben Weise hat SCHLEIERMACHER[4]) Versuche angestellt, zunächst über die Strahlung eines Platindrahtes und eines mit Kupferoxyd bedeckten

[1]) SIEMENS, Proc. Roy. Soc. Lond. 35, pag. 166. 1883; Rep. Brit. Ass. Southport 1883, pag. 427.

[2]) ABNEY und FESTING, Phil. mag. (5) 16, pag. 224. 1883; Proc. Lond. Roy. Soc. 37, pag. 157. 1884.

[3]) BOTTOMLEY, Rep. Brit. Ass. 1884, pag. 623; Proc. R. Lond. Soc. 42, pag. 357. 1887; Phil. Trans. 687, pag. 429. 1887.

BOTTOMLEY (Phil. Trans. Lond. 184, pag. 591. 1893) hat in jüngster Zeit auch nach der Abkühlungsmethode die Strahlung untersucht und zwar strahlte eine Kupferkugel von 8 cm Durchmesser gegen eine hohle Kupferkugel von 10 cm innerem Durchmesser. Die strahlende Kugel wurde zuerst geschwärzt, dann versilbert und hoch polirt. Pro Grad Temperaturüberschuss der strahlenden Kugel gegen die Hülle war im ersten Fall die Wärmeabgabe pro cm^2 und Secunde $3·10^{-4}$ cal., im zweiten Fall $7·10^{-5}$, Das Emissionsvermögen wächst mit der Temperatur.

[4]) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 26, pag. 287. 1885.

rahtes bis zu den absoluten Temperaturen von ca. 1100—1200°, dann speciell er die Strahlung bei niederen Temperaturen[1]) bis ca. 500° von Platindrähten, d endlich gelegentlich[2]) über die Strahlung von Nickeldrähten bei niederen emperaturen bis zu 500° (absolut). Sein Resultat ist, dass das STEFAN'sche esetz nicht genau erfüllt ist, und dass auch durch das WEBER'sche Gesetz (s. o.) e Beobachtungen selbst bei niederen Temperaturen nicht besonders dargestellt :rden. Indess sind gegen alle Versuche dieser Art starke Bedenken zu erheben.

PASCHEN[3]) hat die Gesammtstrahlung von glühendem Platin mittelst des olometers gemessen. Zwei übereinandergelegte Platinbleche wurden durch den rom erhitzt. Zwischen ihnen befand sich zur Messung der Temperatur ein aichtes Thermoelement. Dass die Wärmeabgabe nur durch Strahlung statt- ıdet, ist nicht bewiesen. Seine Zahlen sind in folgender Tabelle zusammen- stellt, wo T die absolute Temperatur des strahlenden Körpers, S die aus- estrahlte Wärme, $\sigma 10^{11}$ die Constante des STEFAN'schen Gesetzes ist.

T	S	$\sigma\cdot 10^{11}$	T	S	$\sigma\cdot 10^{11}$
373	0·508	4·15	1073	265·0	20·10
423	1·106	4·43	1123	340·8	21·53
473	2·234	5·21	1173	431·3	22·87
523	3·954	5·84	1223	538·0	24·10
573	6·696	6·95	1273	682·0	26·05
623	11·07	7·67	1323	839·8	27·47
673	17·52	8·95	1373	1031	29·05
723	26·45	9·94	1423	1241	30·18
773	38·95	11·11	1473	1485	31·56
823	56·62	12·53	1523	1769	32·92
873	80·25	13·99	1573	2108	34·49
923	110·7	15·40	1623	2516	36·31
973	150·8	16·96	1673	2968	37·92
1023	201·1	18·48	1723	3451	39·17

Die Resultate stimmen weder mit der STEFAN'schen Formel, noch mit der n WEBER, noch mit der von ROSETTI. Sie haben auch einen ganz anderen erlauf als die von SCHNEBELI einerseits, und von BOTTOMLEY und SCHLEIERMACHER ıdererseits. Z. Thl. kann das darin liegen, dass sich das Emissionsvermögen s Platins stark ändert bei höherer Temperatur. In der That, als PASCHEN in Platinblech berusste, erhielt er Zahlen, welche sich dem STEFAN'schen Ge- tz besser anschlossen. Im Ganzen scheinen in diesen Messungen noch mehr- che Fehlerquellen enthalten zu sein.

Einwände gegen die Bestimmung der ausgestrahlten Wärme durch solche essungen an galvanisch glühenden Drähten wurden von GRAETZ[4]) erhoben, il die Drähte dabei zerstäuben, so dass ihre Ausstrahlung grösser erscheint sie ist. Die Berechtigung dieses Einwandes wurde von TUMLIRZ und KLUG[5]) perimentell gezeigt[6]).

Sorgfältige Versuche, die EDLER[7]) angestellt hat, ergaben erhebliche Ab-

[1]) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 34, pag. 630. 1888.
[2]) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 36, pag. 349. 1889.
[3]) PASCHEN, WIED. Ann. 49, pag. 50. 1893.
[4]) GRAETZ, WIED. Ann. 45, pag. 302. 1892.
[5]) TUMLITZ und KLUG, Wien. Ber. 97 (2), pag. 1521. 1888.
[6]) S. a. W. FERREL, Sill. Journ. (3) 39, pag. 137. 1890.
[7]) EDLER, WIED. Ann. 40, pag. 531. 1890.

weichungen von dem WEBER'schen Gesetz, aber nach auch seiner Auffassung ziemliche Abweichungen von dem STEFAN'schen Gesetz. EDLER benutzte als strahlenden Körper ein breites Thermoelement, dessen strahlende Fläche mit Russ, oder Zinkweiss, oder Eisenoxyd bedeckt war. Man konnte dadurch die Temperatur des strahlenden Körpers leicht messen. Das bestrahlte Messinstrument bestand aus einer Thermosäule. Die Temperatur des strahlenden Körpers variirte zwischen Zimmertemperatur und ca. 450° C. Es ergaben sich folgende Beobachtungen für Eisenoxyd mit dem Apparat, der höhere Temperaturen anzuwenden gestattet. Darin bedeutet t die Temperaturdifferenz zwischen strahlendem und bestrahltem Körper, S die ausgestrahlte Wärmemenge in beliebigem Maass, σ die Constante des STEFAN'schen Gesetzes $\sigma = \frac{S}{T_1^4 - T_0^4}$, C die Constante des WEBER'schen Gesetzes:

$$C = \frac{S}{T_1 e^{aT_1} - T_0 e^{aT_0}}.$$

Eisenoxyd.

t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
52·4	233	3·64	4·95	345·4	6002	3·95	7·02
110·2	652	3·65	5·46	412·7	9722	4·21	7·43
176·9	1429	3·65	5·94	434·6	11519	4·39	7·69
232·6	2456	3·71	6·33	443·5	11867	4·40	7·70
291·2	4017	3·86	6·79				

Für Russ und Zinkweiss wurden die Versuche nicht auf so hohe Temperaturen ausgedehnt. Einige Versuchsreihen sind folgende:

Russ.

t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
7·9	41	5·11	4·50	103·4	819	5·12	7·69
20·9	113	4·94	6·44	128·2	1223	5·26	8·05
35·0	208	5·07	6·79	142·1	1467	5·28	8·30
59·6	401	5·08	7·11	158·8	1775	5·36	8·51
77·9	573	5·07	7·32	174·4	2121		8·80

Zinkweiss

t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$	t	s	$\sigma \cdot 10^8$	$10\,C$
16·0	73	4·38	5·73	125·5	897	4·02	6·18
40·6	193	4·05	5·42	134·0	984	3·92	6·18
63·9	344	4·08	5·70	163·2	1367	3·96	6·38
84·6	498	4·03	5·83	177·4	1585	3·97	6·49
96·7	597	3·98	5·88	194·0	1875	3·99	6·62

Im ganzen zeigen die Versuche doch eine bemerkenswerth geringe Aenderung von σ, die namentlich beim Zinkweiss bald in abnehmendem, bald in zunehmendem Sinne vor sich geht, so dass man kaum dem Verfasser zustimmen dürfte, dass die Versuche gegen das STEFAN'sche Gesetz sprechen.

Indirekt zu diesen Untersuchungen gehören die Messungen von P. GARBE[1]), welcher bei Glühlampen bestimmte, wie viel von der gesammten ausgesandten

[1]) GARBE, Experimentelle Untersuchungen über die Strahlung. Tèse de doctorat, 9, pp. Paris. 1886.

Strahlungsenergie x in Form von leuchtender Strahlung y ausgesandt wird und zwar für jede Wellenlänge besonders. Die gesammte Strahlung wurde elektrisch gemessen, die leuchtende durch ein CROVA'sches Spectrobolometer.

Der Zusammenhang zwischen y und x wurde dargestellt durch:

$$y = a(x - b)^c,$$

worin $c = 1 + \frac{0{\cdot}52}{\lambda}$ für Lampen verschiedener Art

$$b = \frac{1{\cdot}12}{\lambda}.$$

ist, und a die Werthe hat

$$
\begin{aligned}
a &= 0{\cdot}00000075 \text{ für } \lambda = 0{\cdot}4\,\mu \\
a &= 0{\cdot}000359 \quad ,, \quad \lambda = 0{\cdot}5\,\mu \\
a &= 0{\cdot}00303 \quad ,, \quad \lambda = 0{\cdot}6\,\mu \\
a &= 0{\cdot}00702 \quad ,, \quad \lambda = 0{\cdot}7\,\mu.
\end{aligned}
$$

H. F. WEBER hat diese Messungen als Bestätigungen seiner oben angeführten Formel betrachtet.

Die Versuche von W. LE CONTE STEVENS[1]) sind zu unkritisch angestellt, um für oder gegen irgend ein Strahlungsgesetz ins Feld geführt zu werden.

Uebrigens ist die Annahme, dass sich das Emissionsvermögen eines beliebigen Körpers allein als eine einfache Function der Temperatur darstellen lässt, durch nichts begründet. Das KIRCHHOFF'sche Gesetz lässt nur vermuthen, dass das Verhältniss der Emission E zur Absorption A eine einfache Function der Temperatur sei, weil eben $\frac{E}{A}$ eine für alle Körper (nicht blos für feste Körper, sondern auch für Dämpfe und Gase) identische Function der Temperatur sein muss, nämlich gleich der Function, die das Emissionsvermögen eines vollkommen schwarzen Körpers darstellt. Abweichungen also, die von dem STEFAN'schen Gesetz gefunden wurden, selbst wenn sie begründet sind, beziehen sich nur auf E, nicht auf $\frac{E}{A}$, da man nicht annehmen kann, dass die untersuchten Körper schwarze Körper seien. Es kann in verschiedenfacher Weise $E = \varphi(T)$, $A = \psi(T)$ sein, so dass $\frac{E}{A} = cT^4$ wird (etwa $E = \varphi(T)\cdot T^4$ $A = \varphi(T)$ u. s. w.).

d) Theoretische Betrachtungen von MICHELSON und RAYLEIGH.

Eine sehr interessante theoretische Untersuchung über die Energievertheilung im Spectrum hat MICHELSON[2]) veröffentlicht. Er nimmt an, dass ein Körper, der ein continuirliches Spectrum aussendet, Molekülschwingungen von allen Perioden und Geschwindigkeiten besitzen müssen. Es müssen daher die Geschwindigkeiten unter diesen Molekülen nach dem MAXWELL'schen Gesetz vertheilt sein, d. h. unter N Molekülen müssen V_τ sein, welche eine Schwingungsdauer zwischen τ und $\tau + d\tau$ haben, worin V_τ ist:

---

[1]) W. LE CONTE STEVENS, Sill. Journ. (3) 44, pag. 431. 1892.

[2]) MICHELSON, Journ. de phys. (2) 6, pag. 462. 1887; Phil. mag. (5) 25, pag. 25. 1888. S. dagegen R. v. KÖVESLIGETHY, Math. naturw. Ber. aus Ungarn I, pag. 24. 1889; Beibl. 14, pag. 116; ferner MICHELSON, Journ. der russ. phys. chem. Ges. (6) 21, pag. 87. 1889; Beibl. 14, pag. 277.

$$V_\tau = \frac{256\,N}{\sqrt{\pi}}\,\rho\,(km)^{\frac{3}{2}}\,e^{-\frac{16km\rho^2}{\tau^2}}\,\tau^{-4}\,d\tau.$$

Darin sind ρ und m Constanten und k ist umgekehrt proportional der absoluten Temperatur T. Indem er nun annimmt, dass die Intensität $J_\tau d\tau$ der Schwingungen, die eine Schwingungsdauer zwischen τ und $\tau + dc$ haben, proportional ist:

1) Die Zahl V_τ,

2) einer Potenz der lebendigen Kraft $\left(\frac{1}{\tau^2}\right)^p$,

3) einer Function der Temperatur $f(T)$

erhält er, indem er statt τ die Wellenlänge λ einführt, für J_λ den Werth

$$J_\lambda = BT^{-\frac{3}{2}}f(T)e^{-\frac{c}{T\lambda^2}}\lambda^{-(2p+4)},$$

wo B und c Constanten sind, p eine noch näher zu bestimmende positive Zahl ist.

Daraus folgt:

1) Die Form der Intensitätscurve ist diejenige, welche aus den LANGLEY'schen Messungen (s. o., pag. 231 u. Fig. 551) sich ergiebt. Sie steigt von kleinen Wellenlängen an steil in die Höhe und geht nach grossen Wellenlängen zu flach gegen Null hin.

2) Im Spectrum findet sich nur ein Maximum und zwar beider Wellenlänge

$$\lambda_{max} = \sqrt{\frac{c}{p} + 2}\,\frac{1}{\sqrt{T}}.$$

Seine Lage ist also von der Form der Function $f(T)$ unabhängig.

Daraus folgt, dass die Wellenlänge des Intensitätsmaximums λ_{max} um so grösser ist, je niedriger die Temperatur des strahlenden Körpers ist, und zwar so, dass $\lambda^2_{max}\,T = const$ ist. In der That ergiebt sich aus den Messungen von LANGLEY folgendes:

T	λ_{max}	$T\lambda_{max}$
451	4·90 μ	10828
603	4·05 μ	9891
798	3·62 μ	10515
1048	3·27 μ	11634

Ist diese Beziehung durchgängig richtig, so würde die Temperatur der Sonne, für die das Maximum der Intensität bei $\lambda = 0{\cdot}5\,\mu$ liegt, etwa 40000° betragen.

3) Die Gesammtstrahlung ist

$$S = \tfrac{1}{2}\,Bc^{(-p+\frac{3}{2})}\Gamma(p + \tfrac{3}{2})T^p f(T),$$

wo Γ das EULER'sche Integral zweiter Art bedeutet. Da das Maximum der Intensität J_{max} sich aus der obigen Formel ergiebt zu

$$J_{max} = R(p)\,T^{p+\frac{1}{2}}f(T),$$

wo $R(p)$ eine Function von p allein ist, so folgt, dass

$$\frac{J_{max}\cdot\lambda_{max}}{S} = R_1(p),$$

ist wo $R_1(p)$ eine andere Function von p allein ist. Da für einen und denselben Körper und vermuthlich auch für alle Körper p constant ist, so muss der Ausdruck $\frac{J_{max}\cdot\lambda_{max}}{S}$ unabhängig von der Temperatur und constant sein. Aus den angeführten Messungen von LANGLEY folgt nun:

T	λ_{max}	J_{max}	S	$\frac{J_{max} \cdot \lambda_{max}}{S}$
451	4·90 μ	5·2	182	0·140
603	4·05 μ	21·5	232	0·163
798	3·63 μ	39·7	1074	0·134
1088	3·28 μ	64·9	1730	0·123.

4) Wenn nach STEFAN S proportional T^4 ist, so kann man setzen

$$p = 1; \quad f(T) = T^3,$$

und findet dann

$$J_\lambda = C \cdot \frac{T^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{c}{T\lambda^2}}}{\lambda^6}.$$

Lord RAYLEIGH[1]) hat sich die umgekehrte Frage gestellt. Er fragte nämlich, wie müssen die Impulse der Moleküle vertheilt sein, um einen bestimmten Werth der Vertheilung der Energie im Spectrum zu liefern (bei constanter Temperatur).

Für Schwingungen, deren Schwingungszahlen zwischen n und dn liegen giebt das WEBER'sche Gesetz die Form der Strahlungsintensität

$$J = Ae^{-a^2 n^2} dn,$$

das Gesetz von MICHELSON, wenn man das STEFAN'sche Gesetz einführt,

$$J = Ae^{-a^2 n} n^4 dn.$$

RAYLEIGH zeigt nun, dass das WEBER'sche Gesetz für die homogene Strahlung folgt, wenn man die Vertheilung der Impulse durch die Formel darstellt

$$\varphi(x) = e^{-c^2 x^2},$$

während das MICHELSON'sche Gesetz für φ die Form verlangt

$$\varphi(x) = e^{-c^2 x^2} (1 - 2c^2 x^2).$$

Das erstere Gesetz ist einfacher und daher wahrscheinlicher. Ueber die Abhängigkeit der Strahlung von der Temperatur sagt diese Betrachtung nichts aus.

X. Actinometrie (Pyrheliometrie).

Unter Actinometrie versteht man die Messung der Wärmemenge, welche pro Secunde von der Sonne auf ein Quadratcentimeter der Erdoberfläche gestrahlt wird, oder kürzer die Messung der Intensität der Sonnenstrahlung. Da von dieser Wärmemenge, welche die Sonne der Erde zustrahlt, das ganze vegetative Leben, ferner die meteorologischen Erscheinungen bedingt sind, so ist die Wichtigkeit dieser Messungen einleuchtend. Die Intensität der Sonnenstrahlung, die auf die Erde gelangt, hängt von einer Reihe von Umständen ab, von denen die hauptsächlichsten folgende sind:

1) Die Sonne selbst strahlt verschiedene Wärmemengen von verschiedenen Punkten ihrer Oberfläche aus (Flecken, Fackeln) und die Absorption in der Sonnenatmosphäre kann ebenfalls mit Zeit und Ort verschieden sein. Ausserdem kann die Sonnenstrahlung vielleicht selbst variabel sein, wie es bei veränderlichen Sternen der Fall ist.

2) Die Sonnenstrahlen könnten auf ihrem Durchgang durch den Weltraum Absorptionen erleiden durch Meteorschwärme, wie man ja zur Erklärung der häufigen Sternschnuppenfälle einen Meteorring zwischen Sonne und Erde angenommen hat.

3) Da die Stellung von Sonne und Erde in den verschiedenen Jahreszeiten verschieden ist, so muss deswegen auch die Sonnenstrahlung verschieden sein. Ausserdem durchlaufen die Sonnenstrahlen zu verschiedenen Tageszeiten ver-

[1]) RAYLEIGH, Phil. mag. 27, pag. 460. 1889.

schieden dicke Schichten der Atmosphäre, erfahren also verschiedene Absorptionen, die ausserdem noch je nach dem Zustand der Atmosphäre verschieden sein können.

Aus allen diesen Gründen ist die Actinometrie gezwungen, fortlaufende Beobachtungen zu machen und nach längeren oder kürzeren Zeitperioden statistische Mittel zu nehmen, wie die Meteorologie.

Die ersten Versuche zur Messung der Sonnenstrahlung wurden von BOUGUER[1]) 1729 angestellt, dann von LAMBERT[2]), von DE SAUSSURE[3]), von LESLIE[4]) mit dem Differentialthermometer, von KAEMTZ[5]). Doch haben diese Versuche nur historische Bedeutung.

Werthvolle Versuche wurden zunächst von JOHN HERSCHEL[6]) am Cap der guten Hoffnung angestellt. Seine Messmethode bestand darin, dass er den Gang eines Thermometers im Schatten während einer Minute beobachtete, dann den Gang der Erwärmung, wenn das Thermometer der Sonnenstrahlung ausgesetzt war, und dann wieder den Gang der Abkühlung im Schatten. Die Eintheilung dieses Thermometers war willkürlich.

Einen grossen Fortschritt machte POUILLET[7]) durch Construction von eigens dazu anwendbaren Apparaten, die er Pyrheliometer nannte.

Das eine Instrument, das direkte Pyrheliometer, besteht aus einem cylindrischen Gefäss aus Silber, das mit Wasser gefüllt ist, und in welches ein Thermometer taucht. Die berusste Basis dieses Cylinders wird den Sonnenstrahlen normal ausgesetzt. Die entstehende Erwärmung wird gemessen und davon die Abkühlung im Schatten sinngemäss abgezogen. Kennt man den Wasserwerth des Instruments, so hat man sofort die gesuchte Wärmemenge in Calorien.

Unter der Sonnenconstante (Solarconstante) versteht man diejenige Wärmemenge in Calorien, welche ein Quadratcentimeter, der den Sonnenstrahlen normal an der Grenze der Atmosphäre (also abgesehen von den atmosphärischen Absorptionen) ausgesetzt war, pro Minute empfängt. POUILLET fand — die Erdabsorption wurde durch correspondirende Beobachtungen eliminirt — für die Solarconstante den Werth

$$1\cdot736 \text{ (Cal.)}.$$

Ein zweites Instrument von POUILLET ist ähnlich, nur dass er noch eine Linse anwendet, um die Sonnenstrahlen zu concentriren.

Sehr ausgedehnte Beobachtungen mit diesem Actinometer wurden von BRAVAIS und MARTINS[8]) und von MARTINS[9]) allein gemacht.

HERSCHEL fand übrigens durch seine Messungen am Cap für die Solarconstante nahezu denselben Werth, den POUILLET gefunden hatte. Dagegen machte FORBES[10]) in Gemeinschaft mit KAEMTZ Beobachtungen in der Schweiz, nämlich gleichzeitig auf dem Faulhorn und in Brienz, mit dem HERSCHEL'schen Actinometer, und fand den sehr viel grösseren Werth

$$2\cdot85 \text{ Cal.}$$

---

1) BOUGUER, Traité Optique sur la gradation de la lumière. 1760.

2) LAMBERT, Photometrie Augsburg 1760; wieder abgedruckt in OSTWALD's Klassikern.

3) DE SAUSSURE, Voyages dans les Alpes, Bd. II, pag. 294. 1774.

4) LESLIE, On heat. 1814.

5) KAEMTZ, Lehrbuch der Meteorologie.

6) J. HERSCHEL, Edinb. Journ. of Science 3, pag. 107. 1825.

7) POUILLET, Compt. rend. 7, pag. 24. 1838.

8) BRAVAIS et MARTINS, Ann. chim. phys. (3) 58, pag. 210. 1860.

9) MARTINS, Compt. rend. 59, pag. 646. 1859.

10) FORBES, Phil. Trans. II, 1842, pag. 235; soc. Proc. Edinb. Roy. 1, pag. 55. 1843.

Verbesserungen (auch zum Theil vermeintliche) an den Actinometern haben WATERSON[1]), ERICSSON[2]), SECCHI[3]) und SORET[4]) angebracht. Das Actinometer von WATERSON wird von HELMHOLTZ[5]) in einem Bericht in den Fortschritten der Physik sehr gelobt. Bei dem Actinometer von SORET fallen die Sonnenstrahlen direkt auf die geschwärzte Kugel eines Thermometers. DESAINS und BRANLY[6]) benutzten als Actinometer eine parallaktisch montirte Thermosäule. EXNER und RÖNTGEN[7]) wandten das Eiscalorimeter zur Messung der Sonnenstrahlung an. Sie erhielten einen grösseren Werth als POUILLET. VIOLLE[8]) verbesserte das Actinometer von SECCHI, CROVA[9]) das von POUILLET. VIOLLE fand für die Solarconstante am Montblanc

$$2\cdot540.$$

CROVA fand in Montpellier

$$2\cdot3.$$

Durch die Untersuchungen von LANGLEY ist die Kenntnis der Absorption der Strahlen in der Atmosphäre bedeutend erweitert worden. LANGLEY fand durch seine Bolometerbeobachtungen für die Solarconstante den Werth 3.

Aehnliche Werthe fanden später CROVA, HOUDAILLE und SAVELIEF. In jüngster Zeit hat ANGSTRÖM[10]) ein Pyrheliometer angegeben, das auf anderer Grundlage beruht. Zwei kleine, gleiche, kreisförmige Scheiben von massivem Kupfer (ca. 30 *mm* Durchmesser, 5—7 *mm* Dicke) sind auf der einen Seite, auf der sie bestrahlt werden sollen, geschwärzt. In jeder befindet sich ein Thermoelement, die beide in eine Galvanometerleitung eingeschaltet sind. Man lässt nun die eine Platte bestrahlen, während die andere beschattet ist, dann lässt man umgekehrt die erste durch Beschattung sich abkühlen und die zweite sich erwärmen und beobachtet die Zeiten, in welcher die Temperaturdifferenz der Calorimeterplatte sich vertauscht. Kennt man noch den Wasserwerth der Platten, so ist damit eine genaue Bestimmung der Sonnenstrahlung ermöglicht. ANGSTRÖM fand für die Solarconstante einen bedeutend grösseren Werth, als er sonst gegeben ist, nämlich 4.

Die Actinometer, auch das zuletzt erwähnte, werden zum Theil, um fortlaufende Beobachtungen zu ermöglichen, als selbst registrirende Instrumente eingerichtet.

Da diese Fragen der Actinometrie mehr in das Gebiet der Meteorologie einschlagen, muss es hier genügen, eine ziemlich vollständige Zusammenstellung der Literatur anzufügen. Diesen sollen noch die Literaturangaben über die Mond- und Sternstrahlung, sowie über die Vorschläge der Benutzung der Sonnenwärme zum Treiben von Maschinen beigefügt werden.

---

1) WATERSON, Cosmos III, pag. 461. 1853; Phil. mag. 23, pag. 497. 1862.

2) ERICSSON, Nature 4, 15, 12. 1875.

3) SECCHI le Soleil, 2. Ausgabe, 2, pag. 134.

4) SORET, Compt. rend. 65, pag. 526. 1867; 66, pag. 810. 1869.

5) HELMHOLTZ, Fortschr. der Phys. Bd. 9, pag. 411.

6) DESAINS und BRANLY, Compt. rend. 69, pag. 1133. 1869; DESAINS, Compt. rend. 78, pag. 1455. 1874; 80, pag. 1470. 1875.

7) EXNER und RÖNTGEN, Wien. Ber. (2) 69. 1879.

8) VIOLLE, Compt. rend. 78, pag. 1425. 1874; 82, pag. 729. 1876.

9) CROVA, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 438. 1877.

10) ANGSTRÖM, Nova Acta. Roy. Soc. Ups. (3) März 1886; WIED. Ann. 39, pag. [illegible]4. 1890.

1) Actinometer.

1) BOUGUER, Traité optique sur la gradation de la lumière. 1760.
2) SAUSSURE, Voyage dans les Alpes II, pag. 294. 1774.
3) LESLIE, On heat. 1814.
4) J. HERSCHEL, Edinb. Journ. of Science 3, pag. 107. 1825.
5) A. ERMAN, Astron. Nachr. 35, pag. 65. 1852.
6) WATERSON, Cosmos III, pag. 461; Inst. 1853, pag. 370; Phil. mag. (4) 23, pag. 49;
7) POUILLET, Compt. rend. 7, pag. 24. 1838; 42, pag. 913. 1856.
8) SORET, Compt. rend. 65, pag. 526. 1867.
9) FRÖLICH, Carl. Rep. 7, pag. 265. 1871.
10) SECCHI, le soleil (2) 2, pag. 234.
11) ERICSSON, Engineering 10, pag. 375. 1870; 11, pag. 183. 1871.
12) RÖNTGEN u. EXNER, Wien. Ber. (2) 19. 1874.
13) MARIÉ-DAVY, Journ. de phys. 4, pag. 1. 1873.
14) SYMONS, JELINEK's Zeitschr. f. Meteorol. 8, pag. 376. 1873.
15) BALFOUR-STEWART, Chem. News 33, pag. 4. 1876.
16) CROVA, Journ. de phys. 5, pag. 361. 1876.
17) CROVA, Compt. rend. 81, pag. 1205. 1876.
18) CROVA, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 433. 1877.
19) CROVA, Mondes (2) 46, pag. 424. 1878.
20) VIOLLE, Mondes (2) 46, pag. 424. 1878.
21) WINSTANLEY, Engineering 30, pag. 172, 315. 1880.
22) FRANKLAND, Proc. Roy. Soc. 33, pag. 331. 1882.
23) HIRN, Compt. rend. 98, pag. 324. 1884.
24) MORIZE, Compt. rend. 100, pag. 271. 1885.
25) LANGLEY, Professional Papers of the signal service 15, Washington 1884.
26) CLARK, Nature 32, pag. 233. 1885.
27) ANGSTRÖM, Acta Reg. Soc. Sc. Ups. (3) 8. 1887.
28) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 39, pag. 294. 1890.
29) MARTINI, Riv. Scient. Industr. 23, pag. 135. 1891.

2) Beobachtungen über Sonnenstrahlung.

Die ersten Beobachtungen sind im Text erwähnt.

1) HENRY u. ALEXANDER, Proc. Amer. phil. soc. 4, pag. 173. 1843.
2) J. HERSCHEL, Arch. sc. phys. nat. 7, pag. 218. 1848.
3) ERMAN, Astron. Nachr. 35, pag. 15. 1852.
4) SECCHI, Compt. rend. 34, pag. 643, 883. 1852.
5) MELLONI, POGG. Ann. 86, pag. 496. 1852.
6) SECCHI, Atti dei nuovi Lincei 5, pag. 246. 152; 7, pag. 130. 1856.
7) VOLPICELLI, Compt. rend 35, pag. 953. 1852.
8) ALTHAUS, POGG. Ann. 90, pag. 544. 1853.
9) SECCHI, Compt. rend. 36, pag. 659. 1853.
10) GASPARIN, Compt. rend. 36, pag. 974. 1853.
11) WATERSON, Cosmos III, pag. 461. 1853.
12) FOOTE, Sill. Journ. (2) 22, pag. 377. 1851.
13) SMITH, Mech. Mag. 15, pag. 388. 1856.
14) WATERSON, Phil. Mag. (4) 25, pag. 497. 1862.
15) SECCHI, Cimento 16, pag. 275. 1863.
16) WILSON, Phil. Mag. (4) 21, pag. 261. 1866.
17) LAMBERT, Compt. rend. 64, pag. 156. 1867.
18) SORET, Compt. rend. 65, pag. 526; 66, pag. 810. 1868.
19) BAXENDELL, Mondes (2) 16, pag. 406. 1868; Proc. of the lit. soc. of Manch pag. 36, 97. 1870.
20) VERNON, Mondes (2) 16, pag. 708. 1868; Manch. Proc. 7, pag. 46. 1870.
21) CHASE, Proc. Ann. Soc. 10, No. 77, pag. 309. 1868.

22) DESAINS u. BRANLY, Compt. rend. 69, pag. 1133. 1869.
23) HARRISON, Phil. Mag. (4) 39, pag. 70, 299. 1870.
24) ERICSSON, Engineering 10, pag. 375. 1870; 11, pag. 183. 242; 12, pag. 350. 1871; Nature 5, pag. 76. 1871.
25) DUFOUR, Bull. vaud. 12, No. 69. 1873.
26) HALL, Nature 7, pag. 262. 1873.
27) STOW, Nature 7, pag. 255. 1873.
28) DUPONCHEL, Compt. rend. 78, pag. 1015, 1352. 1874.
29) BAXENDELL, Mem. Manch. Soc. (3) 1873, pag. 128.
30) VERNON, ebenda.
31) ERICSSON, Journ. de phys. 5, pag. 288. 1876.
32) CROVA. Compt. rend. 81, pag. 1205. 1876; 82, pag. 81. 375. 1871.
33) VIOLLE, Compt. rend. 82, pag. 662, 729, 896. 1876.
34) BESSELS, JELINEK's Zeitschr. f. Meteorol. 1876, pag. 267.
35) WIENER, Verh. d. naturw. Vereins in Karlsruhe. 1871.
36) LANGLEY, Nat. Ac. of Phil. Oct. 1876.
37) CROVA, Compt. rend. 84, pag. 495. 1877.
38) CROVA, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 433. 1877.
39) ROSSETTI, R. Ac. dei Lincei (3) 2, pag. 64. 1878.
40) HAUGHTON, Proc. R. Dubl. Soc. (2), 2, pag. 90. 1878; 6, pag. 417. 1880.
41) LECHER, WIED. Ann. 12, pag. 466. 1886.
42) LANGLEY, Professional Papers of the Signal Service 15, Washington 1884; Sill. Journ. 28, pag. 163. 1884.
43) SAVELIEF, Compt. rend. 108, pag. 287. 1889.
44) CROVA, Compt. rend. 108, pag. 289. 1889.
45) O. FRÖLICH, Meteorol. Zeitschr. 5, pag. 382. 1888; 6, pag. 78. 1889.
46) W. ZENKER, Meteorol. Zeitschr., pag. 481. 1888.
47) PERNTER, Meteorol. Zeitschr. 6, pag. 130. 1889.
48) PERNTER, Wien. Ber. 27 (2), pag. 1562. 1888.
49) CROVA, Compt. rend. 108, pag. 35, 119, 482. 1889.
50) ANGSTRÖM, WIED. Ann. 39, pag. 294. 1890.
51) BARTOLI u. STRACCIATI, Bull. dell. Acc. Gioenia d. Sc. Nat. in Catania, 16. Dec. 1890.
52) CROVA u. HOUDAILLE, Ann. chim. phys. (6) 21, pag. 188. 1890.
53) COLLEY, MICHKINE, KAZINE, Ann. chim. phys. (6) 26, pag. 265, 286. 1892.

3) Benutzung der Sonnenwärme als Triebkraft für Maschinen und zum Heizen.

1) MOUCHOT, Compt. rend. 59, pag. 527. 1864.
2) GÜNTNER, Dingl. Journ. 173, pag. 418. 1864.
3) MOUCHOT, Compt. rend. 81, pag. 571. 1876.
4) GÜNTNER, Wien. Ber. 72, pag. 763. 1876.
5) SALICIS, Compt. rend. 82, pag. 1039. 1876.
6) MOUCHOT, Mondes (2) 42, pag. 265. 1877.
7) MOUCHOT, Compt. rend. 90, pag. 1212. 1880.
8) PIERRE, Compt. rend. 91, pag. 388. 1880.
9) ERICSSON, Nature 29, pag. 217. 1883; 30, pag. 465. 1884.

4) Mondstrahlung.

Aeltere Literatur ist in den Fortschritten der Physik Bd. II, pag. 273 ausführlich angegeben.

1) MELLONI, Compt. rend. 22, pag. 541; POGG. Ann. 68, pag. 220. 1846.
Beweist die Mondstrahlung.
2) BUYS-BALLOT, POGG. Ann. 70, pag. 154. 1846.
Indirekter Schluss auf die Mondwärme.
3) KNOX, Athenäum 1852, pag. 1013.
Concentrirt Mondstrahlen durch eine Linse, so dass sie fühlbar wurden.

4) SMITH, Mech. Mag. 65, pag. 388. 1856.
5) TYNDALL, Phil. Mag. (4) 22, pag. 470. 1861.
Fand Abkühlung durch die Mondstrahlen.
6) HEATH, D. D., Phil. mag. (4) 22, pag. 486. 1861.
Gegen die Erklärung von TYNDALL (5).
7) ZANTEDESCHI, Mem. de Cherbourg 8, pag. 43. 1862.
Historisches über Mondstrahlung.
8) HARRISON, Athenäum 1865 (2), pag. 406.
9) EARL of ROSSE, Phil. mag. (4) 38, pag. 3, 4. 1869.
Wandte einen grossen Hohlspiegel an.
10) MARIÉ-DAVY, Compt. rend. 69, pag. 705, 922, 1154. 1869.
11) VOLPICELLI, Compt. rend. 69, pag. 420. 1869. Historische Bemerkungen.
12) BAILLE, Compt. rend. 69, pag. 960. 1869.
Erhielt mit Hohlspiegel und Thermosäule erwärmende Wirkung.
13) ZANTEDESCHI, Compt. rend. 69, pag. 1070. 1869.
14) RADAU, Moniteur scient. 1869, pag. 1043.
15) EARL of ROSSE, Phil. mag. (4) 40, pag. 372. 1870.
Fortsetzung von 9. Eine Glasplatte lässt nur 12 % der Mondstrahlung, dagegen 86 der Sonnenstrahlung hindurch. Die Sonne strahlt 82600 Mal so viel als der Mon
16) HARRISON, Monthly Notic. 28, pag. 39. 1867.
17) EARL of ROSSE, Phil. Trans. 1873 II, pag. 587. Fortsetzung von 15.
18) LANGLEY, Sill. Journ. (3) 38, pag. 421. 1889.
Der Mond hat eine Temperatur von zwischen — 20° u. 0°. Das Maximum sein Strahlung liegt bei $\lambda = 14\mu$.
19) BOYS, Proc. Roy. Soc. 47, pag. 480. 1890.
Konnte mit dem Radiomikrometer noch $\frac{1}{150000}$ der Wärmestrahlung des Vollmond messen.

5) Wärmestrahlung der Sterne.

1) HUGGINS, POGG. Ann. 138, pag. 45. 1869.
Fand durch Thermosäule und sehr empfindliches Galvanometer eine Ablenkung durc die Strahlung des Sirius von 2°, Pollux $1\frac{1}{2}$° und Castor 0°. Jedenfalls ein Irrthum
2) RADAU, Moniteur scient. 1869, pag. 1043. Historisch.
3) STONE, Proc. Roy. Soc. 18, pag. 159. 1870.
Arcturus strahlt mehr Wärme aus als α-Lyrae. Jedenfalls ein Irrthum.
4) BOYS, Proc. Roy. Soc. 47, pag. 880. 1890.
Konnte mit seinem sehr empfindlichen Radiomikrometer keine Wärmestrahlung de Sterne erkennen.

XI. Radiometer.

Die Erscheinungen, die das Radiometer bietet, wurden anfangs wohl au direkte Wirkung der Wärmestrahlung zurückgeführt. Allmählich aber hat sich ergeben, dass die Bewegungen im Radiometer indirekt durch die Erwärmung de trotz des Vacuums noch vorhandenen Gasreste geschehen. Es mag daher hie genügen, die Literatur über das Radiometer — möglichst vollständig — mit einigen Bemerkungen zusammenstellen.

1) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 22, pag. 32. 1874.
2) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 23, pag. 373. 1874.
3) REYNOLDS, Proc. Roy. Soc. 22, pag. 441. 1874.
Verdampfungstheorie.
4) REYNOLDS, Phil. mag. (4) 48, pag. 389. 1874.
5) BERGNER, die Anziehung und Abstossung durch Wärme und Licht und die Abstossu durch Schall. Boizenburg bei Herold 1874.
Fand unabhängig von CROOKES das Radiometer.
6) CROOKES, Mondes (2) 38, pag. 654. 1874.
7) CROOKES, Phil. Trans. 164, pag. 501. 1875.

8) CROOKES, Chem. News 31, pag. 189, 215. 1875.
9) POGGENDORFF, POGG. Ann. 156, pag. 482. 1875.
10) TAIT u. DEWAR, Nat. 12, pag. 217. 1875.
11) NEESEN, POGG. Ann. 156, pag. 144. 1875.
12) ZÖLLNER, Wissenschaftliche Abhandlung I.
13) REYNOLDS, Nature 12, pag. 6. 1875.
14) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 24, pag. 276. 1876.
15) CROOKES, Phil. Trans. 165 (2), pag. 519. 1876.
16) CROOKES, Compt. rend. 83, pag. 1675, 1232, 1289. 1876.
17) STONEY, Phil. mag. (5) 1, pag. 177, 305. 1876.
Gastheorie.
18) FINKENER, POGG. Ann. 158, pag. 572. 1876.
19) SCHUSTER, POGG. Ann. 159, pag. 175, 651. 1876.
20) REYNOLDS, Phil. mag. (5) 2, pag. 231. 1876.
21) CROOKES, Phil. mag. (5) 2, pag. 393. 1876.
22) CHALLIS, Phil. mag. (5) 1, pag. 395. 1876; 2. pag. 374. 1876.
23) DELSAULX. Mondes (2) 40, pag. 462, 510, 724. 1876.
24) LEDIEU, Compt. rend. 32, pag. 1241, 1293, 1372, 1476. 1876.
Stösse durch Aetheratome.
25) HIRN, Compt. rend. 82, pag. 1472. 1876.
26) LEDIEU et HIRN, Discussion, Compt. rend. 83, pag. 119, 264, 384. 1876.
27) MOUTIER, Mondes (2) 40, pag 578. 1876.
28) FOUVIELLE, Compt. rend. 82, pag. 1250, 1490. 1876.
29) FIZEAU, Compt. rend. 82, pag. 1252, 1413. 1876.
30) FOUVIELLE, Compt. rend. 83, pag. 52, 148, 385, 970. 1876.
31) GOVI, Compt. rend. 82, pag. 1412; 83, pag. 49. 1876.
32) SALET, Compt. rend. 82, pag. 1500; 83, pag. 274, 960. 1876.
33) DUCRETEL, Compt. rend. 83, pag. 53. 1876.
34) GAIFFE, Compt. rend. 83, pag. 272. 1876.
35) ALVERGINAT frères, Compt. rend. 83, pag. 273, 323. 1876.
36) CROOKES, Compt. rend. 83, pag. 572. 1876. Priorität gegen No. 26—35.
37) JEANNEL, Compt. rend. 83, pag. 445. 1876.
38) WARTMANN, Arch. soc. phys. (2) 55, pag. 313; 56, pag. 159. 1876.
39) COLLADO, Mondes (2) 41, pag. 500. 1876.
40) WEINHOLD, CARL. Rep. 12, pag. 107, 220. 1876.
41) BÖTTGER, Chem. Ber. 9, pag. 798. 1876.
42) HUTCHINSON, Nature 13, pag. 326. 1876.
43) FRANKLAND, Mondes (2) 41, pag. 324. 1876.
44) KRUSS, POGG. Ann. 159, pag. 332. 1876.
45) BERTBI, Mondes (2) 40, pag. 685. 1876.
46) ROOD, Sill. Journ. (3) 12, pag. 405. 1876.
47) STROUMBO, Mondes (2) 41, pag. 208. 1871.
48) BERTIN, Ann. chim. phys. (5) 8, pag. 278, 431. 1876. Ausführliche Zusammenstellung.
49) LIPPMANN, Journ. de phys. (5), pag. 220, 366. 1876.
Diskussion der verschiedenen Theorieen.
50) HICKS, Nature 13, pag. 347. 1876.
51) WILLIAMS, Ann. Journ. of sc. 13 (neue Serie), pag. 517. 1876.
52) RIGHI, N. Cim. 16, pag. 228. 1876.
53) RECAMIER, Mondes (2) 41, pag. 642. 1876.
54) CROOKES, Phil. Trans. 166 (2), pag. 326. 1877.
Reibung der Gase im Radiometer.
55) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 35, pag. 304. 1877.
56) CROOKES, Nature 15, pag. 224, 299. 1877.
57) CROOKES, Compt. rend. 84, pag. 1081, 1156. 1877.
58) BERTIN et GARBE, Ann. chim. phys. (5) 11, pag. 45. 1878.
Gastheorie.

59) CROOKES, Compt. rend. 84, pag. 388. 1874.
60) SCHUSTER, Phil. Trans. 166, pag. 715. 1877.
61) REYNOLDS, Phil. Trans. 166, pag. 725. 1877.
62) STOKES, Nature 17, pag. 172. 1877.
63) ZÖLLNER, POGG. Ann. 160, pag. 154, 296, 459. 1877.
64) ZÖLLNER, Wissenschaftl. Abhandl. I, 1877.
65) NEESEN, POGG. Ann. 160, pag. 143. 1877.
66) STONEY and MOSS, Phil. mag. (5) 4, pag. 67. 1877.
67) STONEY, Phil. mag. (5) 4, pag. 424. 1877.
68) ROSSETTI, N. Cim. (3) I, pag. 510. 1877.
69) DELSAULX, Mondes (2) 42, pag. 64. 1817.
70) FOUVIELLE, Compt. rend. 84, pag. 122. 1877.
71) STROUMBO, Beibl. 1877, pag. 365.
72) CHALLIS, Phil. mag. (5) 3, pag. 279, 395. 1874.
73) GROVE, Beibl. 1877, pag. 370.
74) THORÉ, Mondes (2) 42, pag. 181, 385. 1877.
75) O. E. MEYER, Kinet. Theorie der Gase 1877, pag. 153.
76) PULUJ, Wien. Ber. 86, pag. 1. 1878.
77) O. E. MEYER, CARL's Rep. 13, pag. 622. 1877.
78) GRIMSHAW, Nat. 15, pag. 548. 1877.
79) MOHR, SCHLÖMILCH, Zeitschr. 22, pag. 73. 1877.
80) E. WIEDEMANN, Beibl. 1877, pag. 73.
81) BERTIN, Ann. chim. phys. (5) 10, pag. 396. 1877.
82) COOKE, Sill. Journ. (3) 14, pag. 231. 1877.
83) STONEY, Phil. mag. (5) 4, pag. 222. 1877.
84) HANKEL, WIED. Ann. 2, pag. 627. 1877.
85) FITZGERALD, Phil. mag. (5) 7, pag. 15. 1878.
86) CHALLIS, Phil. mag. (5) 5, pag. 452. 1878.
87) STONEY, Phil. mag. (5) 5, pag. 457. 1878.
Nimmt sphäroidalen Zustand zur Erklärung des Radiometers an.
88) BARRET, Proc. R. Dubl. Soc. New. Series I, part II, pag. 83. 1878.
89) MOSS, ebenda, pag. 87.
90) STONEY, Phil. mag. (5) 6, pag. 401. 1878.
91) MUTHREICH, Programm des Gymn. von Grüneberg i. Schl. 1878.
92) BERGNER, WIED. Ann. 3, pag. 317. 1878.
93) VIOLLE, Journ. de phys. 7, pag. 19. 1878.
94) STOKES, Nat. 17, pag. 234. 1878.
95) CROOKES, Proc. Roy. Soc. 28, pag. 29. 1878.
96) FITZGERALD, Proc. Roy. Dubl. Soc. (2) I, part II, pag. 117. 1878.
97) LEDIEU, Compt. rend. 88, pag. 1298. 1879
98) REYNOLD, Phil. mag. (5) 7, pag. 179. 1879.
99) MEES, Arch. néerl. 14, pag. 97. 1878.
100) STONEY, Rep. Brit. Ass. 1879, pag. 256.
101) CROOKES, Phil. Trans. 170 (1), pag. 87. 1880.
102) PULUJ, Wien. Ber. 80 (2), pag. 132. 1880.
103) PULUJ, Wien. Ber. 81 (2), pag. 1042; 82, pag. 263. 1880.
104) GRUNSHAR-HARRY, Proc. Manch. Soc. 16, pag. 57. 1881.
105) CHASE, J., Franklin Inst. 1881.
106) PRINGSHEIM, WIED. Ann. 18, pag. 1. 1883.
107) ROVELLI, Riv. sc. Industr. 15, pag. 200. 1883.
108) BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal colore. Florenz 1876.
109) LANCETTA, Riv. Scient. Industr. 20, pag. 241. 1888.
110) A. TECLU, Journ. prakt. Chem. 47, pag. 568. 1890.

GRAETZ.

Wärmeleitung.

I. Allgemeines.

Sobald zwei Stellen *A* und *B* eines Körpers aus irgend welchen Ursachen ver-:hiedene Temperaturen haben, findet ein Uebergang von Wärmemengen zwischen nen statt. Die Wärme hat von selbst das Bestreben, vorhandene Temperatur-fferenzen auszugleichen, d. h. aus den wärmeren Theilen eines Körpers geht n selbst eine gewisse Wärmemenge fort zu den kälteren Theilen hin, wodurch e Temperatur der wärmeren Theile erniedrigt, die der kälteren Theile erhöht rd, bis sie einander gleich geworden sind. Man kann die Verschiedenheit der :mperaturen an den beiden Stellen nur dadurch aufrecht erhalten, dass man m wärmeren Theil in jedem Moment ebensoviel Wärme wieder zuführt, als durch diesen Wärmeübergang verliert, und indem man dem kälteren Theil jedem Moment genau dieselbe Wärmemenge entzieht, welche ihm durch den :bergang von dem wärmeren Theil zugeführt wird. Dieser von selbst ein-:tende Process des Wärmeübergangs von wärmeren und kälteren Stellen eines örpers kann nun auf dreifache Weise vermittelt werden. Es kann von einem ırmeren Molekül der Aether, der sich ja, wie man annehmen muss, zwischen len Molekülen befindet, in gewisse intensivere Schwingungen versetzt werden ıd diese Aetherschwingungen können von den kälteren Molekülen, welche für ch weniger intensive Schwingungen aussenden, absorbirt werden. Diesen Vor-ıng nennt man Wärmestrahlung. Sie findet nicht nur zwischen den Molekülen nes Körpers, sondern auch zwischen verschiedenen Körpern statt, die durch :liebige, die Strahlen nicht absorbirende Mittel getrennt sind. Die Wärme-rahlung im Innern eines Körpers von Molekül zu Molekül nennt man innere trahlung. Die zweite Möglichkeit des Wärmeübergangs findet statt bei allen örpern, deren Theile gegen einander verschiebbar sind, also bei Flüssigkeiten nd Gasen. Die wärmeren Theile einer solchen Flüssigkeit dehnen sich aus, erden daher specifisch leichter, während die kälteren specifisch schwerer sind. iese letzteren bewegen sich daher unter dem Einfluss der Schwere senkrecht bwärts, drängen die leichteren Theile nach oben und es findet so eine direkte erührung wärmerer und kälterer Theile statt, durch welche der Wärmeübergang :rmittelt wird. Diesen Vorgang nennt man Wärmeströmung oder Con-ection. Endlich drittens findet der Process des Wärmeübergangs statt von lolekül zu Molekül bei Körpern aller Aggregatzustände. Die Moleküle eines örpers sind nach den neuen Anschauungen, die seit CLAUSIUS's Arbeit vom ihre 1860 »Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen« allgemein doptirt sind, nicht in Ruhe, sondern in beständiger theils schwingender, theils rehender, theils geradlinig oder krummlinig fortschreitender Bewegung, deren ebendige Kraft um so grösser ist, je höher die Temperatur der Moleküle ist. Die durchschnittliche lebendige Kraft eines Complexes von Molekülen bestimmt direkt ihre Temperatur. Bei dieser Molekularbewegung finden nun fortwährend im Innern der Körper Zusammenstösse der Moleküle statt und es wird also lebendige Kraft von dem einen Molekül dem anderen mitgetheilt. Diesen direkten Uebergang der Wärme von Molekül zu Molekül nennt man Wärme-leitung. Der eigentliche Process der Wärmeleitung ist also ein sehr complicirter, da er wesentlich abhängt von der Art der Molekularbeweguug in den Körpern. Es ist bisher auch nur für einen Fall, nämlich für den idealen gasförmigen

Zustand gelungen, aus der Hypothese über die Molekularbewegungen in ihnen die Erscheinungen der Wärmeleitung qualitativ und quantitativ abzuleiten. (S. darüber in Kinetische Gastheorie[1]). Man kann aber, ohne diese molekular-theoretischen Betrachtungen anzustellen, die Gesetze der Wärmeleitung rein aus der Erfahrung entnehmen und dieses ist zuerst von FOURIER[2]) in seiner »Théorie analytique de la chaleur« 1822 geschehen.

II. Theorie der Wärmeleitung.

Die Grundfrage der Theorie der Wärmeleitung ist folgende: Wenn zwei benachbarte Stellen eines Körpers die Temperaturen ϑ und ϑ' haben, wobei ϑ grösser als ϑ' sein möge, wenn ferner der Abstand dieser Stellen p ist, wie gross ist dann die Wärmemenge, welche in dem Zeitelement dt von der wärmeren Stelle zur kälteren in der Richtung p übergeht? Die empirische Antwort auf diese Frage lautet: die gesuchte Wärmemenge dQ ist genau proportional der Temperaturdifferenz $\vartheta - \vartheta'$ und der Zeit dt und hängt ausserdem noch in gewisser Weise ab von p, so dass die Grundgleichung lautet

$$dQ = (\vartheta - \vartheta')\, \varphi(p)\, dt,$$

wo $\varphi(p)$ eine Function des Abstandes ist, die mit wachsendem p rasch abnimmt, da zwei, weit von einander getrennte Moleküle keine Wärme durch Leitung austauschen. Dass die übergehende Wärmemenge der Temperaturdifferenz genau proportional ist, ist eine Erfahrungsthatsache, insofern, als die Folgerungen aus dieser Behauptung alle mit der Erfahrung stimmen.

Ueber den Werth der Function $\varphi(p)$, d. h. über die Abhängigkeit der übergehenden Wärmemenge von der Entfernung der beiden ungleich temperirten Stellen, kann man in einem bestimmten Falle einfach entscheiden. Wir denken uns nämlich einen Körper in Form einer Platte, die von zwei unendlich ausgedehnten Ebenen A und B begrenzt sei. Der Abstand der beiden Ebenen, also die Dicke der Platte sei e. Es werde nun die eine der beiden Ebenen z. B. fortwährend auf der Temperatur ϑ gehalten, indem man sie etwa mit einer Wärmequelle verbindet, welche stets diese Temperatur hat. Wenn beispielshalber ϑ die Temperatur 100° sein soll, so kann man die Ebene A mit siedend gehaltenem Wasser in Berührung bringen. Ebenso sei die Ebene B permanent auf der Temperatur ϑ' gehalten. Wenn etwa ϑ' gleich 0° sein soll, so kann man dieses bewirken, indem man B mit schmelzendem Eis in Berührung bringt. Die beiden Grenzebenen werden also auf künstlichem Wege auf constanter Temperatur erhalten, indem jede Wärmemenge, die durch Wärmeleitung der Ebene A entzogen wird, ersetzt wird durch eine gleiche, aus dem Reservoir (dem siedenden Wasser) kommende, und indem ebenso jede Wärmemenge, die B zugeführt wird, ihm entzogen wird, da sie zur Schmelzung von Eis benutzt wird. Die beiden Grenzebenen sind also stetig und dauernd auf festen Temperaturen und es fragt sich, welche Temperaturen herrschen in irgend einem Punkte im Innern der Platte. Man kann zuerst leicht einsehen, dass an jeder Stelle im Innern der Platte eine Temperatur sich herstellen muss, welche im Laufe der Zeit sich gar nicht ändert. Einen solchen Zustand, in welchem irgend welche physikalische Grössen sich mit der Zeit nicht ändern, also von der Zeit unabhängig sind, nennt man einen stationären Zu-

[1]) G. JÄGER hat versucht, eine kinetische Theorie der Wärmeleitung in Flüssigkeiten aufzustellen (Wien. Ber. 102 IIa, pag. 883. 1893).

[2]) FOURIER, Théorie analytique de la chaleur 1822. Deutsche Ausgabe von WEINSTEIN, Berlin 1884.

stand. Dass ein solcher Zustand in unserem Falle eintreten muss, lässt sich leicht zeigen. Denn es sei an einem Punkt P die Temperatur des stationären Zustandes gleich x. So lange diese Temperatur noch nicht erreicht ist, wird dem Punkte mehr Wärme zugeführt, als entzogen, seine Temperatur muss also steigen. Sie kann aber nicht höher steigen wie bis x. Denn würde sie grösser, so würde nun mehr Wärme von dem Punkte fortgehen, als hinzukommt, die Temperatur würde also wieder fallen. Daraus folgt, dass die Temperaturvertheilung in allen Punkten stationär sein muss. Nun ist die Temperatur in dieser Platte stationär, wenn alle Punkte einer jeden Ebene, die den Grenzebenen parallel ist, dieselbe Temperatur haben, und wenn die Temperaturen dieser einzelnen Ebenen proportional ihrer Entfernung von A abnehmen. Das heisst, wenn z der Abstand einer solchen Ebene von A ist, so ist die Temperatur v dieser Ebene

$$v = \vartheta - bz,$$

worin b eine Constante ist. Diese lässt sich aber bestimmen. Denn in der Ebene B, für welche ja $z = e$ ist, soll $v = \vartheta'$ sein, es ist also

$$\vartheta' = \vartheta - be,$$

$$\text{also} \quad b = \frac{\vartheta - \vartheta'}{e}, \quad \text{und daher} \quad v = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} z.$$

Es lässt sich zeigen, dass bei dieser Temperaturvertheilung jede Stelle des Körpers ebenso viel Wärme zugeführt erhält, als sie abgiebt, d. h. dass der Zustand stationär ist. Wir nehmen zwei Moleküle m und m', welche zu beiden Seiten dieser beliebigen Ebene liegen. Das eine habe die Coordinaten abc, das andere a' b' c'. Ihre Temperaturen v_c und v_c', sind nach der vorausgesetzten Temperaturvertheilung

$$v_c = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} c, \qquad v_c' = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} c'.$$

Ihre Temperaturdifferenz ist also

$$v_c - v_c' = \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} (c - c').$$

Ferner nehmen wir irgend zwei andere Moleküle n und n', welche zu einander genau so liegen, also auch genau denselben Abstand haben. Ihre Coordinaten seien a, b, $c + \zeta$ und a', b', $c' + \zeta$. Ihre Temperaturen sind dann

$$v_{c+\zeta} = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} (c + \zeta) \qquad v_{c'+\zeta} = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} (c' + \zeta).$$

Ihre Temperaturdifferenz ist also

$$v_{c+\zeta} - v_{c'+\zeta} = \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} (c - c'),$$

d. h. genau so gross, wie die der Moleküle m und m'. Daraus folgt, dass diese beiden Molekülpaare einander stets gleich viel Wärme zusenden, da sie gleichen Abstand und gleiche Temperaturdifferenz haben. Denselben Schluss kann man aber auf je zwei Moleküle anwenden und daraus folgt, dass die vorausgesetzte Temperaturvertheilung dem stationären Zustand entspricht[1]). Es ist also bei dieser Platte

$$v = \vartheta + \frac{\vartheta' - \vartheta}{e} z.$$

Die Wärmemenge nun, welche durch einen Parallelschnitt zwischen zwei solchen Punkten, wie m und m' in der Zeit dt pro Flächenelement df übergeht,

---

[1]) Diese Betrachtung rührt von FOURIER selbst her.

ist proportional der Zeit dt, der Grösse der Fläche df, der Temperaturdifferenz der Moleküle zu beiden Seiten der Platte und hängt ausserdem ab von p, dem Abstand zweier Moleküle. Sie ist nämlich:

$$dQ = df\,dt\,(v - v')\,\varphi(p),$$

also

$$dQ = -\,df\,dt\,\frac{\vartheta' - \vartheta}{e}\,p\cdot\varphi(p).$$

Das Produkt $p\cdot\varphi(p)$ hängt nur ab von der Substanz des Körpers, ist also eine dem Körper eigenthümliche Constante, und wir finden, wenn wir diese mit $\varkappa$ bezeichnen,

$$dQ = -\varkappa\,df\,\frac{\vartheta' - \vartheta}{e}\,dt.$$

Nun ist $\frac{\vartheta' - \vartheta}{e}$ aber $= \frac{dv}{dz}$, wobei $\frac{dv}{dz}$ zweckmässig als das Temperaturgefälle in unserer Platte bezeichnet wird, und es ergiebt sich so für die Wärmemenge dQ, welche in der Zeit dt durch die Fläche df jedes Parallelschnittes geht, der Ausdruck:

$$dQ = -\,\varkappa\,\frac{dv}{dz}\,dt\,df.$$

Die pro Zeiteinheit und Flächeneinheit durchgehende Wärmemenge nennt man die Intensität des Wärmestromes. Sie ist:

$$F = -\,\varkappa\,\frac{dv}{dz}.$$

Die Constante $\varkappa$ heisst die innere Leitungsfähigkeit oder die Wärmeleitungsconstante der Substanz.

Aus dieser Betrachtung in dem einfachsten Falle lässt sich als begründete Annahme für den allgemeinsten Fall folgendes aufstellen. Wenn in einem Körper die Temperaturen von Punkt zu Punkt verschieden sind, so wird nach jeder von den drei Coordinatenrichtungen ein Temperaturgefälle vorhanden sein. Ist ϑ die variable Temperatur, also eine Function der Coordinaten xyz der Punkte des Körpers, so geben die Grössen $\frac{d\vartheta}{\partial x}, \frac{\partial\vartheta}{\partial y}, \frac{\partial\vartheta}{\partial z}$ das Temperaturgefälle nach den drei Richtungen an, und wenn nun ausserdem der Körper ein beliebiger, also nicht isotroper ist, so wird die einfachste, aus dem betrachteten Specialfall durch Erweiterung entnommene Annahme sein, dass die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit nach jeder der drei Richtungen übergehende Wärmemenge eine lineare Function dieser Componenten des Temperaturgefälles ist, d. h. wenn $F_x\,F_y\,F_z$ die Intensitäten des Wasserstromes nach den drei Axen sind, dass die Gleichungen bestehen:

$$-\,Fx = a_{11}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{12}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{13}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-\,Fy = a_{21}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{22}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{23}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}$$

$$-\,Fz = a_{31}\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + a_{32}\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + a_{33}\frac{\partial\vartheta}{\partial z}.$$

Die 9 Constanten $a_{11}\,.\,.\,.\,a_{33}$ sind dann die Wärmeleitungsconstanten des (im Allgemeinen anisotropen) Körpers nach verschiedenen Richtungen.

Für einen isotropen Körper, für welchen durch Vertauschung von x in y und z auch F_x in F_y und F_z übergehen muss und der Wärmestrom in einer Richtung nur von dem Temperaturgefälle in dieser Richtung abhängen kann, ergiebt sich, dass die 3 Constanten a_{11}, a_{22}, a_{33} einander gleich, nämlich gleich k, die 6

anderen Constanten gleich Null sein müssen, so dass für einen isotropen Körper sich ergiebt:

$$F_x = -\varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad F_y = -\varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \quad F_z = -\varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial z}.$$

Die Wärmeleitungsconstante $\varkappa$ ist dabei zu definiren als die Stärke des Wärmestromes nach irgend einer Richtung beim Temperaturgefälle 1 in dieser Richtung, oder als diejenige Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit geht, an der das Temperaturgefälle 1 herrscht.

Die Grösse $\varkappa$ muss im allgemeinen selbst von der Temperatur abhängen, da die Abstände zweier Moleküle von dieser abhängen. Nur in erster Näherung kann man $\varkappa$ als eine wirkliche Constante ansehen.

Wenn wir nun in einem ungleich temperirten, isotropen Körper ein kleines Parallelepiped betrachten, so muss durch jede von seinen 6 Flächen eine gewisse Wärmemenge, positiv oder negativ, hineinströmen in der Zeit dt und die ganze eingeströmte Wärmemenge muss die Temperatur des Parallelepipeds erhöhen. Die einströmende Wärmemenge ergiebt sich, wenn $d\tau$ das Volumen des Parallelepipeds bezeichnet, nach einer mathematisch leicht erkennbaren Schlussweise (s. Hydrodynamik) zu

$$-\,dt\,d\tau \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right).$$

Wenn nun ρ die Dichtigkeit der Substanz des Würfels, also $\rho\,d\tau$ seine Masse und c seine specifische Wärme ist, so wird durch diese Wärmemenge eine Temperaturerhöhung $d\vartheta$ hervorgebracht, und es ist:

$$\rho c\,d\tau\,d\vartheta = -\,dt\,d\tau \left(\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z}\right).$$

Durch Einsetzen der Werthe von F_x, F_y, F_z ergiebt sich:

$$\varkappa \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) = \rho c \frac{d\vartheta}{dt},$$

oder

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\varkappa}{\rho c} \Delta \vartheta.$$

Dieses ist die Grundgleichung der Theorie der Wärmeleitung in isotropen Körpern.

Da $\varkappa = \frac{\rho c}{\Delta \vartheta} \frac{d\vartheta}{dt}$ ist, so sind die Dimensionen von $\varkappa$

$$[\varkappa] = \left[\frac{M}{L^3} \frac{L^2}{T}\right] = \left[\frac{M}{LT}\right].$$

Im *C. G. S.* System ist also die Einheit der Wärmeleitungsfähigkeit:

$$\left(\frac{1\,gr}{1\,cm \cdot 1\,sec}\right).$$

Zur Bestimmung der Temperatur eines Körpers müssen aber noch die Verhältnisse an seiner Grenze berücksichtigt werden. Wenn zwei verschiedene Körper aneinander grenzen und die Wärme durch beide hindurchgeht, so ist eine plausible Annahme, dass erstens an der Grenze kein Sprung der Temperatur stattfindet. Sind also ϑ und ϑ', die (variablen) Temperaturen an der Grenze, so ist die erste Bedingung[1]):

$$\vartheta = \vartheta'.$$

[1]) Eine experimentelle Bestätigung dieser Gleichung gab WIEDEMANN, POGG. Ann. Bd. 95, pag. 307. 1855.

Die zweite nothwendige Annahme ist, dass an der Grenzfläche keine Anhäufung von Wärme stattfindet, d. h. dass ebenso viel Wärme in den zweiten Körper fortgeführt werde, als von dem ersten an die Grenzfläche herankommt. Sind also $\varkappa$ und $\varkappa'$ die Leitungsfähigkeiten der beiden Substanzen und N die Normale zur Grenzfläche, so ist die zweite Grenzbedingung[1]):

$$\varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \varkappa' \frac{\partial \vartheta'}{\partial N}.$$

Eine dritte, von FOURIER eingeführte Grenzbedingung, die für die Berechnung ausführbarer Experimente wichtig, aber im Wesentlichen nicht sehr stichhaltig ist, ist folgende. Wenn ein Körper an Luft oder ein anderes Gas oder eine Flüssigkeit von anderer Temperatur grenzt, so wird in jedem Moment Wärme aus ihm in die Umgebung austreten, die Luft aber oder die Flüssigkeit wird durch Wärmeströmung in ihren einzelnen Theilen in lebhafte Bewegung kommen, ihre Temperatur wird, da die erwärmten Theilchen sich von dem Körper entfernen und dadurch sich wieder abkühlen, in einiger Entfernung von dem warmen Körper einen Werth haben, der unabhängig ist von der Anwesenheit des warmen Körpers. Diese Temperatur nennt man die Temperatur der Umgebung und es hat zuerst FOURIER die Annahme aufgestellt, dass die Wärmemenge F_N, welche pro Zeit- und Flächeneinheit von einem Punkte der Oberfläche eines Körpers mit der (variablen) Temperatur ϑ senkrecht zur Fläche in die Umgebung von der Temperatur ϑ_0 hineinströmt, proportional ist der Temperaturdifferenz $\vartheta - \vartheta_0$, dass also für eine solche Grenze die Gleichung gilt:

$$\varkappa \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h(\vartheta - \vartheta_0).$$

Die Constante h nennt man die äussere Wärmeleitungsfähigkeit der Substanz. Sie wird abhängen von der Natur der Substanz und von der Natur der Umgebung, ist also in keinem Fall allein eine der Substanz eigenthümliche Constante. Es wird bei ihr darauf ankommen, ob die Luft ruhig oder in Bewegung ist, ob in der Nähe des warmen Körpers spiegelnde oder rauhe, Wärme durchlassende oder absorbirende Körper vorhanden sind. Sie ist also jedenfalls keine in bestimmter Weise zu definirende Grösse. Ausserdem wird sie im Allgemeinen noch von der Temperatur abhängen.

Die Differentialgleichung mit ihren Grenzbedingungen gilt nun sowohl für feste, als für flüssige und gasförmige Körper. Bei Flüssigkeiten und Gasen ist aber ein Punkt zu beachten. Wenn die einzelnen Flüssigkeitstheile selbst in Bewegung sind, indem sie etwa die Geschwindigkeitscomponenten $u\ v\ w$ besitzen, so giebt die Grösse $\frac{d\vartheta}{dt}$ die Aenderung der Temperatur pro Zeiteinheit an für ein Flüssigkeitsmolekül, welches sich aber selbst verschiebt. Will man daher die Aenderung der Temperatur nicht an einem bestimmten Flüssigkeitstheilchen, sondern an einer bestimmten Stelle des Raumes xyz finden, der abwechselnd von verschiedenen Flüssigkeitstheilchen eingenommen ist, so muss man beachten, dass:

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z}\frac{dz}{dt}$$

d. h.

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{\partial \vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial \vartheta}{\partial x} + v\frac{\partial \vartheta}{\partial y} + w\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$

ist. Die Auflösung der Differentialgleichung:

---

1) LORBERG, WIED. Ann. 14, pag. 300. 1881.

$$\frac{\partial\vartheta}{\partial t} + u\frac{\partial\vartheta}{\partial x} + v\frac{\partial\vartheta}{\partial y} + w\frac{\partial\vartheta}{\partial z} = \frac{\varkappa}{\rho c}\Delta\vartheta$$

giebt dann ϑ als Function von $xyz\ t$, also als Function des Ortes in der Flüssigkeit und der Zeit.

Hat man zwei verschiedene Körper von gleicher Form und unter gleichen Oberflächenverhältnissen stehend, so wird die Temperatur bei beiden an den verschiedenen Stellen gleich sein und sich gleich mit der Zeit ändern, wenn für beide die Grössen $\frac{\varkappa}{\rho c}$ und $\frac{\varkappa'}{\rho' c'}$, gleich sind. Man nennt deswegen die Grösse $\frac{\varkappa}{\rho c}$ die Temperaturleitungsfähigkeit der Substanz und bezeichnet sie gewöhnlich mit a^2. Die Dimensionen von a^2 sind also $\left[\frac{L^2}{T}\right]$.

Die Anwendung dieser Gleichungen auf bestimmte Probleme ergiebt die Gesetze der Temperaturvertheilung in jedem Falle. Diese ist abhängig von den Werthen der Constanten $\varkappa$ und eventuell h und durch einen Vergleich der Beobachtung mit der Theorie lassen sich diese Constanten dann bestimmen. Die Methoden, welche bei dieser Bestimmung der Wärmeleitungsconstanten in Anwendung kommen, sind verschieden bei festen Körpern, Flüssigkeiten und Gasen.

III. Literatur über die mathematische Theorie der Wärmeleitung.

1) Lehrbücher.

FOURIER, Théorie analytique de la chaleur. 1822. (Deutsch von WEINSTEIN 1884).

RIEMANN, Partielle Differentialgleichungen.

KIRCHHOFF, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von PLANCK.

2) Abhandlungen.

DUHAMEL, Note sur les surfaces isothermes dans les corps solides, dont la conductibilité n'est pas la même dans tous les seus. Liouville Journ. 4, pag. 63. 1832.

DUHAMEL, Sur la méthode générale relative au mouvement de la chaleur dans les corps solides plongés dans les milieux, dont la température varie avec le temps. Mém. sav. étrang. 4. 1833.

LAMÉ, Sur la propagation de la chaleur dans les polyèdres. Mém. sav. étrang. 4. 1833.

POISSON, Théorie mathématique de la chaleur. 1835, 1837.

LAMÉ, Note sur l'équilibre des températures dans les corps solides de forme cylindrique. Liouville Journ. (1) 1, pag. 77. 1836.

LAMÉ, Memoire sur les surfaces isothermes dans les corps solides homogènes en équilibre de temperature. Liouv. Journ. (1) 2, pag. 187. 1837; 4, pag. 100. 1839; 8, pag. 515. 1843.

LAMÉ, Mémoire sur l'équilibre des températures dans un éllipsoide. Lionville Journ. (1) 4, pag. 126, 351. 1839.

THOMSON, W., Note on a passage in Fouriers Heat. Cambr. Math. Journ. 3. 1841 (auch in Math. u. Phys. Papers ebenso wie die folgenden Aufsätze).

THOMSON, W., On the uniform motion of Heat in homogeneous solid bodies and its connection with the mathematical theory of electricity. Cambr. Math. Journ. 3. 1842; Phil. mag. (4) 7, pag. 502. 1854.

THOMSON, W., On the linear motion of heat. ibidem 3. 1842. 1843.

THOMSON, W., Note on orthogonal isothermal surfaces. ib. 3. 1843; 4. 1844.

THOMSON, W., On the equations of the motion of heat referred to curvilinear coordinates, ib. 4. 1843.

THOMSON, W., Note on some points in the theory of heat, ib. 4. 1844.

HEAVEN, On the permanent state of heat in a thin uniform wire of any form acted on by two sources of heat of equal intensity at its extremitiies. Phil. mag. (3) 29. 1846.

AMSLER, Zur Theorie der Anziehung und der Wärme. CRELLE, Journ. 42, pag. 316. 1851.

AMSLER, Ueber die Gesetze der Wärmeleitung im Innern fester Körper unter Berücksichtigung der durch ungleichförmige Erwärmung erzeugten Spannung. CRELLE, Journ. 42, pag. 327. 1851.

BERTRAND, Théorème relatif à la conduction d'équilibre calorifique dans un corps homogène. Compt. rend. 42, pag. 347. 1856.

DUHAMEL, Mémoire sur le mouvement de la chaleur dans un système quelconque des points. Compt. rend. 43. 1856.

NEUMANN, C., Ueber den stationären Temperaturzustand eines Körpers, welche von zwei nicht concentrischen Kugelflächen begrenzt wird. CRELLE, Journ. 67. 1862.

STEFAN, Ueber die Fortpflanzung der Wärme. Wien. Ber. 47, pag. 1. 1863.

LAURENT, Mémoire sur la théorie des imaginaires, sur l'équilibre der températures et sur l'équilibre de l'élasticité. Journ. de l'école potytechn. 23. 1863.

NEUMANN, C., Theorie der Elektricitäts- und Wärmevertheilung in einem Ring. Halle 1864.

WERNICKE, Disquisitiones de systematibus curvarum isothermarum. Diss. Inaug. Berlin 1863

MORIN, Sur une Méthode de transformation des figures employés dans la théorie de la chaleur. Compt. rend. 61. 1865.

PICARD, Solution géometrique d'un problème d'analyse qu. se présente dans la question des lignes isothermes permanents. Ann. de l'école normale 3. 1866.

BOUSSINESQ, Note sur un nouvel éllipsoide qui joue un grand rôle dans la théorie de la chaleur. Compt. rend. 65. 1867.

CHRISTOFFEL, Sul problema delle temperature stazionarie e la rappresentazione di una data superficia. BRIOSCHI, Ann. d. Math. (2) 1. 1867.

BOUSSINESQ, Sur les spirales que decourt la chaleur en se répandant à partir d'un point interieur dans un milieu homogène dissymétrique. Compt. rend. 66. 1868.

MATTHIEU, Sur le mouvement de la température dans les corps compris entre deux cylindres circulaires excentriques el dans des cylindres lemniscatiques. Compt. rend. 68. 1869.

VON DER MÜHL, Ueber den stationären Temperaturzustand. CLEBSCH, Ann. 2. 1870.

MEYER, G. F., Notiz über zwei in der Wärmetheorie auftretende bestimmte Integrale. CLEBSCH, Ann. 3. 1871.

WEBEB, H., Ueber ein Problem der Wärmetheorie. Züricher Vierteljahrsschrift 16 (2), 1871.

WEBER, H., Ueber den Temperaturzustand eines von zwei nicht concentrischen Kugelflächen eingeschlossenen Körpers. SCHLÖMILCH, Zeitschr. 17. 1872.

GÖDECKER, Die Vertheilung der Wärme in der Kugel. Nach dem Vortrage von RIEMANN. Programm. Gynasium Lüneburg 1873.

TAIT, On orthogonal isothermal surfaces. Trans. Edinb. Soc. 27. 1874.

CHARET, Transmission de la chaleur. Mondes (2). 1877.

PEIRCE, Ueber die Bestimmung des Vertheilungsgesetzes der Temperatur im Innern fester Körper. Proc. Amer. Soc. 4. 1877.

BAER, Ueber die Bewegung der Wärme in einer homogenen Kugel. Programm des Collège franc. Berlin 1878.

NIVEN, Ueber die Wärmeleitung in Rotationsellipsoiden. Phil. Trans. 171, pag. 117. 1879.

LANGER, Ueber die Wärmebewegung in einer homogenen Kugel. Diss. Jena 1876.

THOMSON, W., Problems relating to underground temperatures. Phil. mag. (5) 5. pag. 370. 1878.

MEYER, H., Ueber die von geraden Linien und von Kegelschnitten gebildeten Isothermen. Diss. Göttingen 1879.

KNAKE, Lineare Wärmebewegung in einem von zwei parallelen Wänden begrenzten Körper, dessen Grenzen mit einem Gase in Berührung stehen. Diss. Halle 1879.

ESCARY, Sur les functions introduites par LAMÉ dans la théorie analytique de la chaleur à l'occasion des éllipsoides de revolution. Compt. rend. 88, pag. 1027. 1879.

WALTE, Problem des stationären Temperaturzustandes für einen Rotationskörper, dessen Meridian eine gewisse Curve 4. Ordnung ist. Diss. Leipzig 1880.

BOUSSINESQ, Sur les problèmes des températures stationnaires etc. LIOUVILLE, Journ. (3) 6, pag. 177. 1880.

LORBERG, Ueber Wärmeleitung in einem System von Cylindern etc. WIED. Ann. 14, pag. 291, 426. 1881.

HERGESELL, Erörterungen zur FOURIER-POISSON'schen Wärmeleitungstheorie. WIED. Ann. 15, pag. 19. 1882.

MELCHIOR, Untersuchung über den veränderlichen Temperaturzustand eines Cylinders etc. Programm. Realgym. Fulda 1884—85.

FUDISZAWA, Ueber eine in der Wärmeleitungstheorie auftretende Reihe. Diss. Strassburg 1881.

HARNACK, Theorie der Wärmeleitung in festen Körpern. SCHLÖMILCH, Zeitschr. 32, pag. 41. 1867.

BELTRAMI, Einige Probleme der Wärmeleitung. Mem. Acc. di Bologna (4) 8, pag. 291. 1887.

POINCARÉ, H., Ueber die analytische Theorie der Wärme. Compt. rend. 101, pag. 1067. 1888.

HOBSON, E. W., Synthetische Lösung einer Aufgabe über die Theorie der Wärmeleitung. Lond. Math. Soc. Proc. 9, pag. 279. 1889.

WOODWARD, Ueber die Diffusion der Wärme in einem homogenen rechteckigen Maasse mit besonderer Rücksicht auf Stäbe, welche zu Längenmessungen dienen. Ann. of Math. (4), pag. 101. 1888.

APPELROTH, Lösung einer Aufgabe über die Erwärmung der Körper. Journ. de russ. phys. chem. Ges. (3) 21, pag. 31. 1889.

BOUSSINESQ, Berechnung der successiven Temperaturen in einem homogenen, athermanen unendlichen Medium, durch welches eine Wärmequelle hindurchgeht. Compt. rend. 110, pag. 1242. 1890.

APPEL, Ueber die Theorie der Wärme. Compt. rend. 110, pag. 1061. 1890.

CHWOLSON, Ueber einen Fall von variabler Temperaturvertheilung in einem Stabe. EXNER, Rep. 26, pag. 150. 1890.

LINDE, Methode zur Bestimmung des Wärmeleitungsvermögens einer Kugel und Wärmevorgänge in derselben. EXN. Rep. 27, pag. 391. 1891.

G. H. BRYAN, Bemerkungen zu einem Problem der linearen Wärmeleitung. Proc. Cambr. Phil. Soc. 7, pag. 246. 1891.

G. H. BRYAN, Eine Anwendung der Methode der Bilder auf die Wärmeleitung. Proc. Lond. Math. Soc. 22, pag. 424. 1891.

IV. Bestimmung der Wärmeleitung von Metallen.

Die ersten Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitung von FOURIER[1]) und PÉCLET[2]), welche noch sehr ungenaue Resultate gaben, bestanden in Folgendem. Es wurde eine Platte, von parallelen Ebenen begrenzt, auf der oberen Seite mit Wasser von $\vartheta°$, auf der unteren mit Wasser von der höheren Temperatur $T°$ in Berührung gebracht. Dann musste durch die Platte die Wärme hindurchgehen und es musste das obere Wasser allmählich wärmer werden. Seine Temperaturerhöhung und die Zeit, in der sie eintritt, wurde gemessen. Damit dieses Wasser nur durch die Platte Wärme zugeführt erhalte, befand es sich in dem inneren Gefäss eines doppelmantligen Cylinders, dessen Hohlraum mit Wolle angefüllt war, um keine Wärme von aussen in das Gefäss einzulassen. Schon bei diesen ersten Versuchen machte sich ein Uebelstand geltend, auf den bei allen Versuchen über Wärmeleitung sorgfältig Rücksicht genommen werden muss. Es bilden sich nämlich, auch wenn das Wasser in den beiden Gefässen sorgfältig durchgerührt wird, doch an den Grenzflächen der Platte festhaftende, stagnirende Wasserschichten, welche nun eine andere Tempe-

1) FOURIER, POGG. Ann. Bd. 13. 1828.

2) PÉCLET, POGG. Ann. 55. 1842.

ratur haben als das Wasser in der unmittelbaren Nähe, und daher ist die Temperaturdifferenz der beiden Grenzebenen der Platte eine andere, als sie aus den Beobachtungen der Wassertemperatur folgt. Diese Grenzschichten müssen durch besondere Vorrichtungen entfernt werden. Man lässt sie gewöhnlich continuirlich durch Lappen, Pinsel oder Bürsten abwischen, die von einem ständig bewegten Rade oder dergl. an den Grenzflächen fortwährend hin- und hergeführt werden. Bei dieser PÉCLET'schen Anordnung lässt sich weder die theoretische Berechnung streng durchführen, denn die Vorgänge an den Seitenwänden der Platte sind unbestimmt — noch können die Versuche wegen des Strahlungsverlustes der Wasserflächen genaue Resultate geben. In der That fand PÉCLET für die Wärmeleitung des Bleis nur etwa den dritten Theil von dem später sich ergebenden richtigen Werthe.

A) Stäbe.

Sicherer zu beobachten und theoretisch zu behandeln ist die Wärmevertheilung in einem dünnen Stabe von beliebigem Querschnitt, der einerseits von einer Wärmequelle Wärme empfängt und der andererseits die Wärme an die Luft ausstrahlt. Dabei kann man nun 1) den stationären, 2) den variablen Zustand untersuchen, und man kann, nach Ermittelung der äusseren Wärmeleitungsfähigkeit, die innere entweder absolut bestimmen, oder für verschiedene Substanzen relativ finden. Auf alle diese verschiedenen Weisen ist die Methode angewendet worden. Wir denken uns einen Stab, der so dünn sei, dass wir die Temperatur in jedem Querschnitt als constant ansehen können. Die x-Coordinate sei in der Längsaxe des Stabes. Es wird von jedem Punkt der Oberfläche die Wärmemenge $h\vartheta$ ausgestrahlt, wenn wir die Temperatur der Umgebung gleich Null setzen, und es ist $\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \frac{h}{\varkappa}\vartheta$. Unsere Differentialgleichung multipliciren wir mit einem Flächenelement $dy\,dz$ des Querschnitts S und integriren sie, um die Mitteltemperatur zu erhalten. Er ist dann

$$\iint\limits_S \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2}\right) dy\,dz + \iint\limits_S \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}\,dy\,dz = \frac{\rho c}{\varkappa}\iint \frac{\partial \vartheta}{\partial t}\,dy\,dz.$$

Nach dem GREEN'schen Satz giebt das erste Integral, wenn dl ein Element des Umfanges ist $-\int dl\,\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = -\frac{h}{\varkappa}\int dl\,\vartheta$, und wenn ϑ' die Mitteltemperatur des Umfanges, U die Grösse der Peripherie ist, so ist das erste Integral $= -\frac{h}{\varkappa}\vartheta' U$. Wenn ferner S die Grösse des Querschnitts und ϑ'' die Mitteltemperatur im Querschnitt ist, so ist

$$\iint \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2}\,dy\,dz = S\,\frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial x^2} \quad \text{und} \quad \iint \frac{\partial \vartheta}{\partial t}\,dy\,dz = S\,\frac{\partial \vartheta''}{\partial t},$$

also ergiebt sich

$$\frac{\partial \vartheta''}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\rho c}\,\frac{\partial^2 \vartheta''}{\partial x^2} - \frac{h}{\rho c}\,\frac{U}{S}\,\vartheta'.$$

Nun soll der Querschnitt so klein sein, dass $\vartheta'' = \vartheta' = \vartheta$ ist, dann ist

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\rho c}\,\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \frac{h}{\rho c}\,\frac{U}{S}\,\vartheta.$$

a) Stationärer Zustand. Methode von DESPRETZ.

Das ist die zu lösende Differentialgleichung. Für den Fall des stationären ustandes ist $\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$, also

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S} \vartheta .$$

Die vollständige Lösung dieser Gleichung ist

$$\vartheta = A e^{-\sqrt{\frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S}} x} + B e^{+\sqrt{\frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S}} x} .$$

Wenn der Stab so lang ist, dass sein von der Wärmequelle entferntes Ende ie Temperatur 0 hat (theoretisch $x = \infty$), so ist $B = 0$ und es bleibt

$$\vartheta = A e^{-\sqrt{\frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S}} x} .$$

Daraus folgt zuerst, dass von dem erwärmten Ende an die Temperaturen ı einem solchen Stab in geometrischer Progression abnehmen müssen mit achsender Entfernung. Dieser Satz wurde von BIOT[1]) experimentell geprüft, dem er eine Metallstange an dem einen Ende erwärmte und in Abständen on 20, 30, 40, 50 u. s. w. *cm* in kleine, mit Quecksilber gefüllte Löcher der ange Quecksilberthermometer brachte, mit denen er die Temperaturen an esen Stellen maass. Aus zwei von den gemessenen Temperaturen liess sich und $\sqrt{\frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S}}$ berechnen, und aus diesen dann die entsprechenden ϑ für ndere x. Die Beobachtung bestätigte die Theorie.

Wenn man zwei Stäbe gleichen Querschnitts und Umfangs von solcher inge hat, dass ihre entfernten Enden die Zimmertemperatur behalten, und enn man beiden gleiche äussere Leitungsfähigkeit h giebt, indem man sie mit emselben Ueberzug (Firniss, Lack, Russ oder auch Silber und dergl.) versieht, werden, wenn man sie von derselben Wärmequelle erwärmen lässt, ihre emperaturen an denjenigen Stellen x und x' gleich sein, für welche

$$\sqrt{\frac{h}{\varkappa} \frac{U}{S}}\, x = \sqrt{\frac{h}{\varkappa'} \frac{U}{S}}\, x',$$

so

$$\frac{x}{x'} = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa'}} \quad \text{ist.}$$

Man braucht also nur zwei solche Stellen gleicher Temperatur aufzusuchen, m die Verhältnisse der Leitungsfähigkeiten zu erhalten.

Dies hat INGENHOUSS[2]) gethan, indem er eine Reihe verschiedener Stäbe it Wachs überzog und sie zusammen in die Wand eines Kastens steckte, der it siedendem Wasser gefüllt gehalten wurde. Das Wachs schmolz bei den erschiedenen Metallen (bei derselben Temperatur) um so weiter fort, je besser as Metall leitete. Die Versuche gaben natürlich nur qualitative Resultate, sind ber auch heute noch für die Demonstration, mit kleinen Abänderungen, sehr ıstruktiv.

Wirkliche relative Bestimmungen über die Leitungsfähigkeit machte zuerst)ESPRETZ[3]) nach dieser Methode. Er wendete quadratische Stäbe an, die er lle mit demselben Firniss überzog. Zur Berechnung wendete er die vollständige

---

1) BIOT, Traité de phys. Bd. 4.

2) INGENHOUSS, Gren. Journ. d. Physik, Bd. I.

3) DESPRETZ, POGG. Ann. Bd. 12; dann Compt. rend. 35, pag. 540. 1842.

Formel (1) an. Sind die Temperaturen in 3 Punkten x, $x + l$, $x + 2l$, resp. ϑ, ϑ_1, ϑ_2, und wird $\sqrt{\frac{h}{\varkappa}\frac{U}{S}} = f$ gesetzt, so ist

$$\vartheta + \vartheta_2 = (Ae^{-fx}e^{-fl} + Be^{+fx}e^{+fl})(e^{+fl} + e^{-fl}),$$

$$\vartheta_1 = Ae^{-fx}e^{-fl} + Be^{fx}e^{fl},$$

also

$$\frac{\vartheta + \vartheta_2}{\vartheta_1} = e^{fl} + e^{-fl}.$$

Beobachtet man also die Temperaturen ϑ, ϑ_1, ϑ_2 an je 3 gleich weit von einander abstehenden Stellen und nennt $\frac{\vartheta + \vartheta_2}{\vartheta_1}$ (eine beobachtbare Grösse) $2r$, so ist

$$e^{2fl} + 1 = 2re^{fl},$$

$$e^{fl} = r + \sqrt{r^2 - 1}, \quad \text{mithin } fl = \log nat\,(r + \sqrt{r^2 - 1}).$$

Für einen zweiten Stab, in welchem das beobachtete Temperaturverhältniss bei gleichem l durch r' ausgedrückt sei ist

$$e^{f'l} = r' + \sqrt{r'^2 - 1}, \quad \text{mithin } f'l = \log nat\,(r' + \sqrt{r'^2 - 1}),$$

also

$$\frac{f}{f'} = \frac{\log nat\,(r + \sqrt{r^2 - 1})}{\log nat\,(r' + \sqrt{r'^2 - 1})}$$

und da U, S, h einander gleich gemacht sind, ist

$$\frac{f}{f'} = \sqrt{\frac{\varkappa}{\varkappa'}}.$$

So findet man das Verhältniss der Leitungsfähigkeiten. Despretz hat auf diese Weise Gold, Silber, Eisen, Platin, Kupfer, Zink, Zinn, Blei, ausserdem Marmor, Porzellan, Sandstein, Tannenholz untersucht. Seine Methode ist principiell einwurfsfrei, falls die Stäbe dünn genug sind, um die obigen theoretischen Vereinfachungen zu rechtfertigen. Bei seinen Versuchen war das nicht der Fall, die Stäbe waren zu dick. Ferner brachten die Thermometer eine Abweichung des wirklichen Falles von dem theoretischen hervor. Weiter ist es fraglich, ob ein gleicher Ueberzug der Oberfläche auch ein gleiches h gewährleistet. Endlich ist die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur nicht berücksichtigt.

Nach derselben Methode machte Helmersen[1]) Versuche über eine Reihe schlecht leitender Körper, nämlich von Felsarten, Quarz, Glimmerschiefer, Granit, Marmor, Aphanitporphyr, Serpentin, Sandstein, grauen Kalkstein. Die Wärmeleitungsfähigkeiten ordnen sich nach dieser Anführung, so dass Quarz am besten, grauer Kalkstein am schlechtesten leitet.

Eine Verbesserung brachte zuerst Langberg[2]) an dieser Methode an, indem er statt der Thermometer die inzwischen entdeckten Thermoelemente zur Temperaturmessung anwendete. Er untersuchte so Stangen von Kupfer, Zinn, Blei und Stahl, wobei sich jedoch gegen seine Versuche ebenfalls Einwände erheben liessen, nämlich ob der Contakt zwischen Thermoelement und Stange ausreichend war, ob die Angaben der Thermoelemente den Temperaturen proportional waren u. s. w.

Diese Versuche wurden dann mit Thermoelementen in sehr exakter Weise von Wiedemann und Franz[3]) weitergeführt. Alle Stangen wurden, um gleiches h

---

[1]) Helmersen, Pogg. Ann. Bd. 88. 1852.

[2]) Langberg, Pogg. Ann. 66. 1. 1845.

[3]) Wiedemann und Franz, Pogg. Ann. Bd. 89, pag. 497. 1853.

u erzielen, mit einer dünnen Silberschicht überzogen und diese polirt. Die Stangen wurden innerhalb einer Glasglocke aufgespannt und zum Theil in der Luft, zum Theil im luftleeren Raum untersucht. Das Thermoelement war möglichst klein, wurde möglichst fest und gleichmässig angedrückt und blieb ur sehr kurze Zeit an der Stange. Die relativen Leitungsfähigkeiten ergaben ich etwas abweichend, je nachdem im luftleeren oder lufterfüllten Raume beobchtet wurde. Als sicherste Resultate geben die Verfasser folgende Werthe für ie auf Silber = 100 bezogenen Leitungsfähigkeiten, denen die Leitungsfähigeiten für Elektricität beigeschrieben sind:

	Leitungsfähigkeit für Wärme	Leitungsfähigkeit für Electricität nach LENZ
Silber	100	100
Kupfer	73·6	73·3
Gold	53·2	58·5
Messing	23·1	21·5
Zink [1])	19·0	
Zinn	14·5	22·6
Eisen	11·6	13·6
Stahl	11·9	—
Blei	8·1	10·7
Platin	8·4	10·3
Neusilber	6·3	—
ROSE's Metall	2·8	—
Wismuth	1·8	1·9

LANGBERG hatte gezeigt, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur abnehme. Nach den Versuchen von WIEDEMANN und FRANZ ist asselbe Resultat wahrscheinlich, doch noch nicht quantitativ festzustellen.

Aus einem Vergleich der Leitungsfähigkeit für Wärme und der für Elektricität rgab sich den Autoren der Schluss:

Die Metalle haben für Wärme und Elektricität nahezu gleiche eitungsfähigkeit.

In einer späteren Arbeit [2]), die durch Untersuchungen von CALVERT und OHNSON [3]) veranlasst wurde, untersuchte WIEDEMANN auf dieselbe Weise einige egirungen und erhielt folgende Resultate, wobei die Zahlen auch wieder auf g = 100 bezogen sind.

	Wärmeleitung	Electricitätsleitung
8 Thle. Cu + 1 Thle. Zn	27·3	25·5
6·5 „ „ + 1 „ „	29·9	30·9
4·7 „ „ + 1 „ „	31·1	29·2
2·1 „ „ + 1 „ „ (Messing)	25·8	25·4
3 „ Sn + 1 „ Bi	10·1	9·0
1 „ „ + 1 „ „	5·6	4·3
1 „ „ + 3 „ „	2·7	2·0

1) G. WIEDEMANN, POGG. Ann., Bd. 95, pag. 338. 1855.
2) G. WIEDEMANN, POGG. Ann. Bd. 108, pag. 393. 1859.
3) CALVERT und JOHNSON, Phil. Trans. 148, pag. 349. 1858; 149. 1859.

Ein Theil der Versuche von WIEDEMANN und FRANZ wurde nach der DESPRETZ'schen Methode auch von GUILLAND [1]) mit ähnlichen Resultaten wiederholt.

ETTINGSHAUSEN und NERNST [2]) bestimmten nach der Methode von DESPRETZ die Wärmeleitung von Wismuth und einigen Legirungen desselben mit Zinn und fanden auch das Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ bestätigt. Es ergab sich nämlich

Bi	$\varkappa$	$\frac{\varkappa}{k}$
99·05 Bi + 0·95 Sn	0·017	3500
	0·008	3200
93·82 Bi + 6·14 Sn	0·012	3100

Die Frage nach der Proportionalität von elektrischem und Wärmeleitungsvermögen hat F. KOHLRAUSCH [3]) an einem interessanten Beispiel bejahend zu beantworten vermocht. Weicher Stahl hat nämlich ein viel besseres, 2—3fach so grosses elektrisches Leitungsvermögen als harter Stahl, und KOHLRAUSCH stellte sich die Frage, ob auch das Wärmeleitungsvermögen in derselben Weise variirt. Zu dem Zweck untersuchte er nach der DESPRETZ'schen Methode mit Thermoelementen zwei Stäbe von 30 *cm* Länge aus weichem und glashartem Stahl. Es ergab sich

	Wärmeleitung $\varkappa$
harter Stahl . . .	0·062
weicher „ . . .	0·111 $\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.

Das elektrische Leitungsvermögen war dabei ($Hg = 1$)

	k
harter Stahl . . .	3·3
weicher „ . . .	5·5

so dass sich ergiebt

	$\frac{\varkappa}{k}$
harter Stahl . . .	0·019
weicher „ . . .	0·020.

b) Methode von FORBES.

Der stationäre Zustand in einem Stabe wurde noch in andrer interressanter Weise von FORBES [4]) zur Bestimmung der Wärmeleitung in absolutem Maass benutzt, wobei er von der direkten Bestimmung von h unabhängig wurde. Ist in einem langen Stab, der an dem einen Ende erwärmt wird, am andern die Zimmertemperatur (0°) hat, der stationäre Zustand eingetreten, so ist:

$$\vartheta = Ae^{-\sqrt{\frac{h}{\varkappa}\frac{U}{S}}x}.$$

Durch jeden Querschnitt fliesst dann pro Zeiteinheit eine Wärmemenge

$$-\varkappa S\frac{\partial\vartheta}{x} = \varkappa S\sqrt{\frac{h}{\varkappa}\frac{U}{S}}Ae^{-\sqrt{\frac{h}{\varkappa}\frac{U}{S}}x}.$$

Durch Beobachtung der Temperaturen an verschiedenen Stellen des Stabes findet man in der früheren Weise die Grösse A und $\sqrt{\frac{h}{\varkappa}\frac{U}{S}} = f$, die als be-

[1]) GUILLAND, Ann. de chim. et phys., Serie 3, Bd. 48. 1856.
[2]) ETTINGHAUSEN und NERNST, WIED. Ann. 33, pag. 487. 1888.
[3]) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 678. 1888.
[4]) FORBES, Athenäum, pag. 1010. 1842; Edinburg Trans. 23, pag. 133. 1862; Bd. 24. 1865.

kannt angenommen werden. Von einem beliebigen Querschnitt x aus geht nun jede zugeführte Wärmemenge durch Ausstrahlung in die Luft über. Ist also v die Erkaltungsgeschwindigkeit an irgend einem Punkt des Körpers von bestimmter Temperatur (v eine Function von ϑ), so ist:

$$\varkappa S f A e^{-fx} = \rho c S \int_x^l v\,dx,$$

wenn l die Länge des Stabes ist. Die Erkaltungsgeschwindigkeit v ist folgendermaassen definirt. Wenn ein Körper von der Temperatur ϑ in einem Raum sich abkühlt, dessen Temperatur 0 ist, so ist die Wärmemenge, die in dem Zeitelement dt durch die Oberfläche O tritt, proportional der augenblicklichen Temperatur, d. h. sie ist $\varepsilon O \vartheta dt$, wo ε das Emissionsvermögen ist. Durch diese austretende Wärmemenge nimmt die Temperatur des Körpers (von der Masse M und der specifischen Wärme c) ab um $d\vartheta$, d. h. es ist:

$$Mc\,d\vartheta = \varepsilon O \vartheta dt,$$

oder

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{\varepsilon O}{Mc} dt.$$

Daher ist die Grösse $\frac{\log \vartheta' - \log \vartheta}{t' - t} = \frac{\varepsilon O}{Mc}$, wo ϑ', ϑ und t', t entsprechende Temperaturen und Zeiten sind, constant. Man nennt $\frac{\log \vartheta' - \log \vartheta}{t' - t}$ die Erkaltungsgeschwindigkeit v des Körpers.

Kennt man nun v für jede Temperatur, d. h. für jeden Punkt des Stabes vom Querschnitt x bis l, so kann man $\int_x^l v\,dx$ berechnen — zum mindesten graphisch oder numerisch — und wenn dieses Integral den Werth J hat, so findet man $\varkappa = \frac{\rho c J}{f A e^{-fx}}$.

Man findet also $\varkappa$, ohne Voraussetzungen über die Grösse von h machen zu müssen. Die Erkaltungsgeschwindigkeiten v für verschiedene Temperaturen bestimmte FORBES so, dass er einen Stab von derselben (?) Oberflächenbeschaffenheit wie den untersuchten auf bekannte höhere Temperatur brachte und erkalten liess. So liess sich v und damit J und endlich $\varkappa$ finden. Ist $\varkappa$ unabhängig von der Temperatur, so muss man denselben Werth finden, welchen Querschnitt man auch als Ausgangspunkt nimmt. Hängt aber $\varkappa$ von der Temperatur ab, so muss für verschiedene Querschnitte je ein andrer Werth von $\varkappa$ resultiren. Als Wärmequelle für das eine Ende des Stabes nahm FORBES Bäder von Blei oder Bäder aus einer Mischung von Blei, Zinn und Wismuth und konnte so Temperaturgrenzen von 275°—0° erhalten. Er hat nur Schmiedeeisen untersucht und giebt als Resultat an, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur abnehme von 12·42 (bei 0°) —7·44 (bei 275°). Zugleich konnte er die Wärmeleitungsfähigkeit in absolutem Maass bestimmen.

Bezieht man alle Grössen auf das *C. G. S.*-System, so ist die Wärmeleitungsfähigkeit des Schmiedeeisens nach FORBES

bei 0° $\varkappa_0 = 0{\cdot}207$ $\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$ | bei 200° $\varkappa_{200} = 0{\cdot}1357$
bei 100° $\varkappa_{100} = 0{\cdot}156$ | bei 275° $\varkappa_{275} = 0{\cdot}1240$.

Die Versuchsmethode und die Resultate von FORBES wurden von einem englischen Comité unter dem Vorsitz von TAIT geprüft[1]). TAIT[2]) selbst und nach

[1]) TAIT, Rep. Brit. Ass. 1869.

[2]) TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1880, pag. 717; Phil. mag. (5) 12, pag. 147. 1881.

ihm MITCHELL[1]) stellten nach derselben Methode sehr ausführliche Versuche an, mit Stäben von 5 Fuss (engl.) Länge unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Fehlerquellen. Sie fanden zunächst, dass die Wärmeleitung bei allen untersuchten Metallen mit steigender Temperatur wächst, umgekehrt wie es FORBES gefunden hatte. Ihre Zahlen sind in schlecht definirtem Maass gegeben. Sie benutzen nämlich als Einheiten englischen Fuss, Minuten, Centigrade und diejenige Wärmemenge, welche zur Temperaturerhöhung von 1 Cubikfuss der Substanz um 1° erforderlich ist. Die direkt von ihnen erhaltenen Zahlen sind folgende:

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0·0119	0·01274	0·01358	0·01442
Kupfer (Crown) . .	0·0776	0·0792	0·0808	0·0824
Kupfer (c)	0·0520	0·0554	0·0588	0·0622
Neusilber	0·0068	0·0082	0·0096	0·0120
Blei	0·0152	0·0160		

Unter Crownkupfer ist Kupfer von der besten, unter *c* Kupfer solches von der schlechtesten elektrischen Leitungsfähigkeit verstanden.

Das Verhältniss der elektrischen zur thermischen Leitungsfähigkeit ergiebt sich für die ersten 4 Substanzen folgendermaassen, wenn man für Kupfer *c* beide gleich 1 setzt.

	Wärme	Elektricität
Kupfer (c)	1	1
Eisen	0·23	0·264
Kupfer (Crown) . .	1·5	1·729
Neusilber	0·13	0·117

Um aus den obigen Zahlen absolute *C. G. S.*-Werthe für $\varkappa$ zu erhalten, muss man sie mit $\frac{f^2 c \rho}{60}$ multipliciren, worin $f = 30·479$ (Anzahl *cm* pro englischen Fuss) und c die specifische Wärme, ρ die Dichte der Substanz ist, also mit $15·4828\, c \cdot \rho$.

Nun ist die specifische Wärme (s. LANDOLT und BÖRNSTEIN Tabellen) von

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0·1050	0·1151	0·1249	0·1376
Kupfer	0·08988	0·09422	0·09634	0·09846
Blei	0·02993	0·03108		
Neusilber	—	0·09464	—	—

Daraus ergeben sich also folgende Werthe für $\varkappa$ in *cm gr sec*.

	0°	100°	200°	300°
Eisen	0·1509	0·1771	0·1831	0·2396
Kupfer (Crown) . .	0·93960	1·0043	1·0485	1·0928
Kupfer (c)	0·62960	0·7031	0·7631	0·8247
Blei	0·07859	0·08760		
Neusilber	0·08469	0·1021	0·1291	0·1495

$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$

Während diese Werthe von $\varkappa$ etwas unsicher sind, da c und ρ in dieser Abhängigkeit von der Temperatur nicht genau bekannt sind, ergeben sich die

[1]) MITCHELL, Trans. Roy. Soc. Edinb. 1887, pag. 535.

Werthe von $a^2 \left(= \frac{\varkappa}{\rho c}\right)$ direkt, indem man die beobachteten Zahlen mit 15·4828 multiplicirt.

MITCHELL[1]) hat noch weitere Versuche nach derselben Methode angestellt über die Wärmeleitung des Manganstahls (Stahl mit 9·89 § Mangan) und über die Wärmeleitung des Aluminiums[2]). In denselben Einheiten wie oben ergab sich für:

	0°	100°	200°
Manganstahl . . .	0·00219	0·00272	0·00325

Da die specifische Wärme des Manganstahles bestimmt wurde zu 0·124 bei 0°, 0·141 bei 100°, 0·159 bei 200°, so ist für:

	0°	100°	200°
Manganstahl . $\varkappa$ =	0·03280	0·04632	0·06240

Ebenso fand er für Aluminium bei gewöhnlicher Temperatur den Werth 0·072, woraus sich, wenn man für Aluminium $c = 0·2135$ $\rho = 2·6$ setzt, ergiebt

$$\varkappa = 0·6188.$$

E. HALL[3]) untersuchte nach der FORBES'schen Methode Gusseisen und Nickel und fand für Gusseisen Werthe zwischen 0·098 und 0·116, für eisenhaltigen Nickel $\varkappa = 0·106$ (bei 116°), für Geschützeisen $\varkappa = 0·104$ bei 113°.

R. W. STEWART[4]) fand nach einer nicht näher angegebenen Methode:

für Eisen $\varkappa = 0·172\,(1 - 0·0011\,t)$
„ Kupfer $\varkappa = 1·10\,(1 - 0·00053\,t)$.

c) Variabler Zustand. Methoden von F. NEUMANN und ANGSTRÖM.

Während bei den beschriebenen Methoden der stationäre Zustand eines Stabes beobachtet wird, unterzog F. NEUMANN[5]) den variablen Zustand der Untersuchung. Der Stab wurde zuerst an einem Ende erwärmt und nachdem der stationäre Zustand eingetreten war, die Wärmequelle fortgenommen, und nun der Temperaturabfall im Verlauf der Zeit an bestimmten Punkten gemessen.

Die Differentialgleichung ist die frühere

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \frac{\varkappa}{\rho c}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - \frac{h}{\rho c}\frac{U}{S}\vartheta.$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ist

$$\vartheta = \sum e^{-\beta_i t}(A_i \cos \alpha_i t + B_i \sin \alpha_i t)\,X_i,$$

wobei X_i eine Function von x allein ist, die der Gleichung genügt:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = m^2 X \quad (m = const).$$

Durch Ermittelung der Temperaturen an den beiden Enden des Stabes (mittelst Thermoelementen) ϑ_o und ϑ_l in ihrer Abhängigkeit von der Zeit findet man, nach Auflösung transcendenter Gleichungen, worüber die Originalarbeit

[1]) MITCHELL, Trans. Roy. Soc. Edinb. 35, pag. 947. 1890.
[2]) MITCHELL, Edinb. Proc. 17, pag. 300. 1889—90.
[3]) HALL, Proc. Ann. Ac. of Arts and Sciences 1893, pag. 262.
[4]) STEWART, Proc. Roy. Acad. Journ. 53, pag. 151. 1893.
[5]) F. NEUMANN, Ann. de chim. et phys. (3) 66. 1862.

einzusehen ist[1]), dass man durch $\vartheta_o + \vartheta_l$ und $\vartheta_o - \vartheta_l$ sowohl $\varkappa$ wie h finden kann. In dieser Weise fand NEUMANN folgende Werthe von $\varkappa$ (etwa für 50° gültig:

Eisen	0·1638
Kupfer	1·1080
Messing . . .	0·3020
Zink	0·3071
Neusilber . . .	0·1094

$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.

Das Verhältniss der Wärmeleitungsfähigkeit $\varkappa$ zur elektrischen Leitungsfähigkeit k findet NEUMANN für:

Eisen	Kupfer	Messing	Zink	Neusilber
18·6	17·6	19·8	17·1	19·9.

Angenäherte Proportionalität findet also statt.

Aehnlich wie bei Stäben lässt sich auch bei Ringen und bei Kugeln der variable Zustand theoretisch behandeln.

Bei Ringen hat H. F. WEBER[2]) derartige Messungen angestellt, die aber nicht ausführlich publicirt sind.

Die nächste, sich an die NEUMANN'sche anschliessende Methode wurde von ANGSTRÖM[3]) gegeben. Er nahm Stäbe, die er an dem einen Ende erst eine gemessene Zeit hindurch erwärmte, dann eine ebenso lange Zeit hindurch abkühlte, und nachdem das verschiedene Mal geschehen war, den Verlauf der Temperaturen an zwei Stellen mittelst Thermometern beobachtete. Daraus lässt sich ebenfalls $\varkappa$ bestimmen. So fand ANGSTRÖM für:

$$\text{eisenhaltiges Kupfer } a^2 = 1{\cdot}163\,(1 - 0{\cdot}001519\,t) \qquad \text{Eisen } a^2 = 0{\cdot}2409\,(1 - 0{\cdot}002874\,t) \qquad \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Indem man für ρc ihre Werthe in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur einsetzt, ergiebt sich:

$$\text{für Kupfer } \varkappa = 0{\cdot}9394\,(1 - 0{\cdot}001065\,t) \qquad \text{Eisen } \varkappa = 0{\cdot}1842\,(1 - 0{\cdot}001562\,t) \qquad \left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right).$$

Auf dieselbe Weise bestimmte ANGSTRÖM für Quecksilber (welches er in eine Röhre füllte) den Werth bei 50°.

$$\text{Quecksilber } \varkappa = 0{\cdot}0177.$$

Die ANGSTRÖM'sche Methode lässt sich vortheilhafter benutzen, wenn man beide Enden des Stabes periodisch erwärmt und abkühlt. Man giebt, wie H. WEBER[4]) es that, dem einen Ende die Temperatur ϑ_2, dem andern die Temperatus ϑ_1. Nach einer bestimmten Zeit giebt man dem ersten Ende ϑ_1, dem zweiten ϑ_2 u. s. f. Man vertauscht die Temperaturen periodisch und beobachtet den Temperaturverlauf in der Mitte des Stabes. WEBER brachte dort ein Thermoelement zur Temperaturmessung an. Man erhält auf diese Weise sowohl $\varkappa$, wie h, die äussere Wärmeleitungsfähigkeit. Es ergab sich:

$$\text{für Eisen } \varkappa = 0{\cdot}1485 \text{ bei } 39{\cdot}23° \qquad \text{Neusilber } \varkappa = 0{\cdot}08108 \text{ bei } 31{\cdot}25°.$$

Vergleichende Versuche nach der Methode von ANGSTRÖM und nach der

---

1) S. auch KIRCHHOFF, Vorl. über Wärme, pag. 37.

2) H. F. WEBER, Berl. Monatsb. 1880, pag. 459.

3) ANGSTRÖM, Pogg. Ann. Bd. 114. 1861; Bd. 118. 1862; Bd. 123. 1864; s. DUMAS, Pogg. Ann. 129, pag. 272 u. 393. 1866; TAIT, Proc. Edinb. Soc. 8. 1874.

4) H. WEBER, POGG. Ann. Bd. 146. 1872.

Methode von NEUMANN mit dem Ring hat HÄGSTRÖM[1]) angestellt, wobei er Thermoelemente als Messapparate benutzte. Er fand so für:

Schwedisches Kupfer . . . . $\varkappa = 0{\cdot}954\ (1 - 0{\cdot}00064\ t)$

Englisches Kupfer (0·15% Phosphor enthaltend) $\varkappa = 0{\cdot}392\ (1 + 0{\cdot}000343\, t)$.

d) Versuche von LORENZ.

Endlich hat im Jahre 1881 L. LORENZ[2]) in Kopenhagen das Wärmeleitungsvermögen von Metallen untersucht, indem er ebenfalls den Temperaturverlauf in Stangen beobachtete. Und zwar bediente er sich zweier Methoden. Die eine (von ihm als zweite benutzt) war die oben angeführte Methode von FORBES, die Beobachtung des stationären Temperaturzustandes in einer einseitig erwärmten Stange, verbunden mit der Beobachtung der Erkaltungsgeschwindigkeit. In Bezug auf die letztere benutzte er jedoch nicht die angeführte Annahme, dass die pro Flächen- und Zeiteinheit nach aussen gestrahlte Wärmemenge $= h\vartheta$ ist, oder wenn man h selbst als von der Temperatur (in engen Grenzen linear) abhängig annimmt, gleich $h\vartheta(1+\beta\vartheta)$ ist, sondern er leitete aus theoretischen Ueberlegungen über die Erkaltung, welche ja wesentlich auf Wärmeströmung beruht, die Formel her (s. w. unten; *E*), dass die Aenderung der Temperatur mit der Zeit, $\frac{d\vartheta}{dt}$, gesetzt werden kann

$$\frac{d\vartheta}{dt} = -h\vartheta(1+\eta\vartheta^{\frac{1}{4}}),$$

woraus:

$$t = \frac{4}{h} \log \frac{\vartheta^{-\frac{1}{4}} + \eta}{\vartheta_0^{-\frac{1}{4}} + \eta}$$

sich ergiebt. h und η sind zwei Constanten. Versuche bestätigten die Form dieser Lösung, die sich für schwache Erwärmungen sogar auf eine Gleichung mit einer Constante l reducirt von der Form:

$$t = \frac{4}{l}(\vartheta^{-\frac{1}{4}} - \vartheta_0^{-\frac{1}{4}}).$$

Die Temperaturen an den einzelnen Punkten der Stange wurden durch Thermoelemente gemessen. Die Stangen selbst wurden, um ihnen gleiche Oberfläche zu geben, vernickelt. Die Resultate der Versuche dienten zur Bestätigung der nach einer anderen Methode mit denselben Stangen durchgeführten Bestimmungen. Eine Stange wird von dem einen Ende her erwärmt (durch Berührung mit einer heissen Stange) und es werden die Temperaturen an einer Reihe gleich weit von einander abstehenden Punkten bei dieser Erwärmung gemessen. Diese Punkte waren je 2 *cm* von einander entfernt, und ihre Temperaturen wurden durch Thermoelemente ermittelt. Dann hört man mit der Erwärmung auf, wodurch die Temperaturen der einzelnen Punkte wieder zurückgehen und misst wieder den zeitlichen Temperaturverlauf. Sind dann u_o, u_l, u_{2l}, u_{3l} . . . . u_{nl} die Temperaturen an den einzelnen um l (= 2 *cm*) von einander abstehenden Punkten und nennt man die Summen $u_l + u_{2l} + u_{3l} \ldots u_{n-1\,l}$ (also vom zweiten bis zum vorletzten Punkte) während der Erwärmung Σ, während der Abkühlung Σ', den zeitlichen Verlauf des Werthes dieser Summen (den man beobachtet) $\frac{d\Sigma}{dt}$ und $\frac{d\Sigma'}{dt}$, nennt man ferner die Grösse $u_o - u_l + u_{nl} - u_{(n-1)l}$

[1]) HÄGSTRÖM, Ofvers. k. Vet. Ak. Forh. 1891. No. 2, pag. 45; No. 5, pag. 289; No. 6, pag. 381.

[2]) L. LORENZ, WIED. Ann. 13, pag. 422. 1881.

(d. h. die Summen der Differenzen der ersten beiden und letzten beiden Punkte) bei der Erwärmung Δ, bei der Abkühlung Δ', so lässt sich leicht zeigen, dass:

$$\frac{\varkappa}{\rho c} = \frac{l^2}{\Delta - \Delta'} \cdot \left(\frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt}\right)$$

ist. Man braucht also nur Δ, Δ', $\frac{d\Sigma}{dt}$ und $\frac{d\Sigma'}{dt}$ zu messen, und h fällt dabei ganz fort. Mittelst dieser beiden Methoden fand LORENZ folgende Werthe für $\varkappa$ und zwar sowohl bei 0° ($\varkappa_0$) als bei 100° ($\varkappa_{100}$).

Wärmeleitung

Name	$\varkappa_0$	$\varkappa_{100}$	Name	$\varkappa_0$	$\varkappa_{100}$
Kupfer . . .	0·7198	0·7226	Eisen	0·1665	0·1627
Magnesium . .	0·3760	0·3760	Zinn	0·1528	0·1432
Aluminium . .	0·3445	0·3619	Blei	0·0836	0·0764
Messing (roth) .	0·2460	0·2827	Neusilber . . .	0·0700	0·0887
Cadmium . . .	0·2200	0·2045	Antimon . . .	0·0442	0·0396
Messing (gelb) .	0·2041	0·2540	Wismuth . . .	0·0177	0·0174

Die Zahlen sind alle absolut $\left(\frac{gr}{cm\ sec}\right)$. Man sieht daraus, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit steigender Temperatur

zunimmt bei Kupfer, Aluminium, Messing, Neusilber,
abnimmt bei Cadmium, Eisen, Zinn, Blei, Antimon, Wismuth,
constant bleibt bei Magnesium.

LORENZ untersuchte auch das elektrische Leitungsvermögen k seiner Stäbe und fand für das Verhältniss $\frac{\varkappa_0}{k_0}$ die Werthe

	Cu	Mg	Al	Messing (r)	Cd	Messing (g)
$\frac{\varkappa_0}{k_0}$ =	1574	1537	1529	1562	1527	1617
	Fe	Sn	Pb	Neusilber	Sb	Bi
	1605	1635	1627	1858	1011	1900.

Bis auf die drei letzten Metalle ist also $\frac{\varkappa_0}{k_0}$ nahezu constant — das WIEDEMANN-FRANZ'sche Gesetz.

Dies sind die wesentlichen Methoden, welche auf der Temperaturvertheilung oder dem Temperaturverlauf in Stäben beruhen.

B. Wärmeleitung in Platten, Kugeln und Würfeln.

Den Durchgang der Wärme durch Platten benutzte zuerst PÉCLET zur Bestimmung von $\varkappa$ für Metalle, jedoch ohne grosse Genauigkeit. Für schlecht leitende Metalle wendete KRONAUER[1]) diese Methode in der Form an, wie sie H. F. WEBER bei Flüssigkeiten benutzt hatte, und fand folgende Werthe

	$\varkappa$	a^2	Temperatur	
Blei	0·0741	0·2205	2·6	
Wismuth . . .	0·0106	0·037	2·8	(*C. G. S.*)
WOOD's Metall .	0·0304	0·0863	1·2	

Die SENARMONT'sche Methode, welche in dem Abschnitt »Wärmeleitung der Krystalle« angeführt werden wird, hat JANNETAZ[2]) auch für Metalle angewendet,

[1]) KRONAUER, Vierteljahrsschrift d. naturw. Ges. z. Zürich 25, pag. 257. 1880.
[2]) JANNETAZ, Compt. rend. 99, pag. 1019. 1884.

um relative Werthe von $\varkappa$ zu erhalten. Er bedeckte nämlich 2 Platten isotroper Körper von den Dicken e und e' mit einem leicht schmelzbaren Körper und steckte einen heissen Stab hindurch. Sind x und x' die in gleichen Zeiten durch Abschmelzung erzeugten Kreisradien, so ist

$$\frac{\varkappa e}{\varkappa' e'} = \frac{x^2}{x'^2}.$$

Während bei diesen Methoden die seitliche Ausstrahlung der Platten wegen ihrer geringen Höhe keinen erheblichen Fehler hervorbringt, würde diese Ausstrahlung bei längeren Cylindern besondere Berücksichtigung erfordern. Dies hat BERGET[1]) dadurch vermieden, dass er, wie es THOMSON beim Schutzring-elektrometer that, den eigentlichen Cylinder mit einem Schutzcylinder aus derselben Substanz umgab, oder mit anderen Worten, die Temperaturen nur im Kern eines weiten Cylinders bestimmte. Den Cylinder setzte er mit seiner Basis auf Eis, während er auf die obere Grundfläche einen Quecksilbercylinder brachte, dessen obere Fläche durch heisses Wasser erwärmt wurde. Durch Thermoelemente wurde der Temperaturverlauf im Quecksilber und in dem Cylinder bestimmt. Sind $\frac{dz}{d\vartheta}$ und $\left(\frac{dz}{d\vartheta}\right)_1$ die Werthe des Temperaturgefälles an der Grenzfläche von Hg und der Substanz, so verhalten sich

$$\varkappa : \varkappa_1 = \frac{dz}{d\vartheta} : \left(\frac{dz}{d\vartheta}\right)_1.$$

Kennt man also $\varkappa$ für Quecksilber, so kennt man $\varkappa_1$ für andere Substanzen. Für Hg hatte BERGET selbst den Werth für $\varkappa$ bestimmt (s. u.) und fand so für

Rothes Kupfer . . . $\varkappa = 1{\cdot}0405$
Messing . . . . $\varkappa = 0{\cdot}2625$ (*C. G. S.*)
Eisen . . . . $\varkappa = 0{\cdot}1586$.

Nach derselben Methode maass BERGET[2]) dann noch für eine Reihe von anderen Metallen die Wärmeleitungsconstante $\varkappa$ und bestimmte für dieselben Cylinder nach der Methode der THOMSONbrücke auch die elektrische Leitungsfähigkeit k. Beide Grössen sind im *C. G. S*-System in folgender Tabelle enthalten und zugleich das Verhältniss $\frac{\varkappa}{k}$.

Metalle	$\varkappa$	k	$\frac{\varkappa}{k}$
Kupfer	1·0405	$65{\cdot}13 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{+3}$
Zink	0·303	$18{\cdot}00 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{+3}$
Messing	0·2625	$16{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{+3}$
Eisen	0·1587	$9{\cdot}41 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{+3}$
Zinn	0·1510	$8{\cdot}33 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{+3}$
Blei	0·0810	$5{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{+3}$
Antimon	0·042	$2{\cdot}47 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}7 \cdot 10^{+3}$
Quecksilber	0·0201	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{+3}$

$\frac{\varkappa}{k}$ erweist sich also im Wesentlichen constant und auch Eisen macht keine Ausnahme.

[1]) BERGET, Compt. rend. 106, pag. 287. 1888.

[2]) BERGET, Journ. de Phys. (2) 9, pag. 135. 1890.

Beobachtungen an einer Kupferkugel, die nach aussen ausstrahlt und deren Mitte ein Thermoelement sich befindet, stellte DONALD M'FARLANE[1]) a Doch ist diese Methode besser für schlechte Leiter anwendbar.

Versuche mit Würfeln wurden von KIRCHHOFF und HANSEMANN[2]) angestel Sie formten Würfel von 14 *cm* Seitenlänge aus Metallen und bohrten in dieselb von einer Fläche bis zur Mitte eine Anzahl Löcher, in welche sie Therm elemente brachten. Die Vorderfläche des Würfels wurde durch eine Brau von einem bestimmten Moment an mit Wasser von bestimmter Temperat bespritzt und der Verlauf der Temperatur an den durch die Endpunkte d Löcher gegebenen Stellen der Würfel beobachtet. Daraus ergab sich nach u ständlichen Rechnungen, die Temperaturleitungsfähigkeit a^2 mit ihrer Abhängi keit von der Temperatur

Puddelstahl I . . .	$a^2 = 0{\cdot}1694 - 0{\cdot}00034\,(\vartheta - 15)$	
Bessemerstahl . . .	$a^2 = 0{\cdot}1148 - 0{\cdot}00019\,(\vartheta - 15)$	
Puddelstahl II . . .	$a^2 = 0{\cdot}1637 - 0{\cdot}00027\,(\vartheta - 15)$	$\left(\frac{cm}{sec}\right)$
Blei	$a^2 = 0{\cdot}2399 - 0{\cdot}00064\,(\vartheta - 15)$	
Zinn	$a^2 = 0{\cdot}3860 - 0{\cdot}105\,(\vartheta - 15)$	
Zink	$a^2 = 0{\cdot}4049 \pm 0{\cdot}00$	
Kupfer (phosphorhaltig)	$a^2 = 0{\cdot}5059 + 0{\cdot}029\,(\vartheta - 15)$.	

Uebereinstimmend mit LORENZ finden sie bei Kupfer eine Zunahme von a mit der Temperatur, bei den übrigen Stoffen Abnahme.

Mittelst der gemessenen Werthe der specifischen Wärme und Dichtigke wurde aus a^2 noch $\varkappa$ berechnet für die Temperatur 15°. Es ergab sich i $\left(\frac{gr}{cm\ sec}\right)$.

	Eisen I	Eisen II	Eisen III	Blei	Zinn	Zink	Kupfer
$\varkappa_{15} =$	0·1418	0·0964	0·1375	0·0793	0·1446	0·2545	0·4152.

Im Wesentlichen zeigt sich also vorzügliche Uebereinstimmung mit de Zahlen von LORENZ.

Das Verhältniss der Wärme- zur elektrischen Leitungsfähigkeit ergab sich fi

Blei	Zinn	Zink	Kupfer	Eisen I	Eisen II	Eisen III
1·74	1·64	1·72	1·73	2·08	2·37	2·09

Bis auf das Eisen ist also das WIEDEMANN-FRANZ'sche Gesetz bestätigt. O die Ausnahmestellung des Eisens mit seinen magnetischen Eigenschaften zusamme hängt, lassen die Verfasser unentschieden.

C. Wärmeleitung des Quecksilbers.

Die Wärmeleitungsfähigkeit des Quecksilbers wurde zuerst von ANGSTRÖM nach seiner Methode der periodischen Erwärmung und Abkühlung bestimn indem er das Quecksilber in ein Glasrohr von 37·6 *mm* Durchmesser füllte. I erhielt als Werth für $\varkappa$ bei 50° (umgerechnet in *C. G. S.* Einheiten)

$$\varkappa_{50} = 0{\cdot}0177.$$

Da die elektrische Leitungsfähigkeit des Quecksilbers mit wachsend Temperatur abnimmt, so suchte HERWIG[4]) die Frage zu entscheiden, ob dassell auch für die Wärmeleitungsfähigkeit gilt. Er fand jedoch, dass diese zwisch

[1]) DONALD M'FARLANE, Phil. mag. (4) 43. 1872.

[2]) KIRCHHOFF und HANSEMANN, WIED. Ann. 9, pag. 1. 1880; 13, pag. 401. 1888.

[3]) ANGSTRÖM, POGG. Ann. 123, pag. 638. 1864.

[4]) HERWIG, POGG. Ann. 151, pag. 191. 1874.

[.]° und 160° absolut constant bleibt. Indess ist nach späteren Ueberlegungen [v]on ihm[1]) dieses Resultat nicht sicher.

Die nächste Bestimmung rührt von H. F. WEBER[2]) her, der seine in dem [A]bschnitt »Wärmeleitung der Flüssigkeiten« beschriebene Methode darauf an[ge]wendete. Er erhielt, wenn ϑ die Temperatur in Celsiusgraden ist,

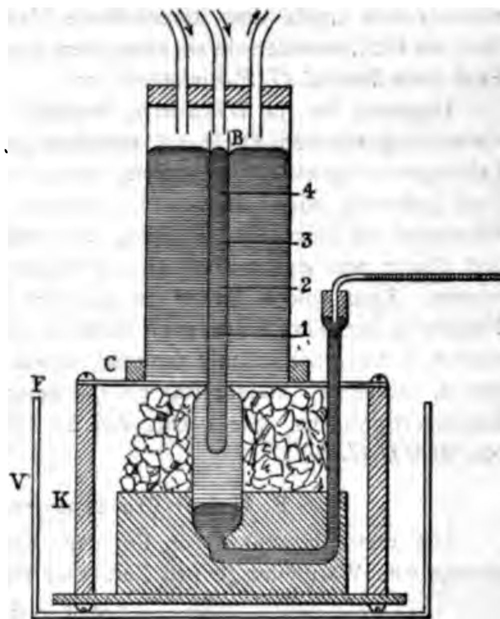
$$\varkappa = 0\cdot01479 + 0\cdot000083\,\vartheta,$$

[w]oraus für 50° $\varkappa = 0\cdot01823$ statt [0·]0177 folgen werden.

Eine interessante Methode hat [BE]RGET[3]) angewendet, die durch [F]ig. 553 charakterisirt ist. Er maass [n]ämlich in dem mittleren Theil [e]iner Quecksilbermasse an 2 Stellen, [n]achdem der stationäre Zustand eingetreten war, die Temperaturen und bestimmte zugleich [d]ie dabei durch jeden Querschnitt pro Zeiteinheit hindurchgehende Wärmemenge mittelst des BUNSEN[s]chen Eiscalorimeters. Aus der Formel

$$Q = \frac{\varkappa(\vartheta - \vartheta') + F}{e},$$

[w]o F der Querschnitt, l der Abstand der beiden Schichten ist, an [d]enen die Temperaturen gemessen [w]erden, ergab sich ohne Weiteres $\varkappa$.



(Ph. 553.)

Er fand so zwischen 0 und 100°

$$\varkappa = 0\cdot02015,$$

[u]nd für den Temperaturcoëfficienten ergab sich ein negativer Werth, nämlich

$$\alpha = -\,0\cdot001267 \text{ zwischen 0 und } 100°$$
$$\alpha = -\,0\cdot00045 \text{ zwischen 0 und } 300°$$

[w]ie er dem WIEDEMANN-FRANZ'schen Gesetz entspricht. Die Differenz zwischen [d]iesem Resultat und dem von H. F. WEBER ist noch aufzuklären.

[.]. Einfluss der Magnetisirung auf die Wärmeleitung des Eisens und Wismuths.

Die Frage, ob die Magnetisirung die Wärmeleitung des Eisens verändert, [is]t vielfach experimentell behandelt worden. MAGGI[4]) glaubte aus seinen Ver[su]chen nach der SENARMONT'schen Methode (s. weiter unten) zu entnehmen, dass [d]as Eisen, wenn magnetisirt, nach verschiedenen Richtungen verschiedene Wärme[le]itung zeige. Dies Resultat wurde von HOLMGREN[5]) als auf einem experimentellen [F]ehler beruhend nachgewiesen; er zeigte, dass die Magnetisirung keinen Einfluss [h]abe, dasselbe hatte vorher schon MATTEUCCI[6]) gezeigt. Später bewiesen NACCARI

---

[1]) HERWIG, WIED. Ann. 10, pag. 662. 1880.
[2]) H. F. WEBER, WIED. Ann. 10, pag. 103. 1880.
[3]) BERGET, Journ. de phys. 7, pag. 2. 1888.
[4]) MAGGI, Arch. de sciences phys. et nat. 14, pag. 132. 1850.
[5]) HOLMGREN, Ofversigt of Forhandlingar Königl. Svetensb. Akad. 1862; POGG. Ann. 121. 1864.
[6]) MATTEUCCI, Mondes VI. 1864.

und BELLATI[1]) dasselbe mittelst zweier Methoden noch einmal, nämlich zunächst nach der SENARMONT'schen Methode, dann mittelst Thermoelementen. TOMLINSON[2]) dagegen, der nach der DESPRETZ'schen Methode arbeitete, fand wieder eine Aenderung der Wärmeleitung von Eisen und Stahl durch Magnetisirung, was nachträglich wieder von TROWBRIDGE und PENROSE[3]) bestritten wurde. Endlich führte im Jahre 1886 BATTELI[4]) eine sorgfältige Untersuchung aus, aus welcher sich ergab, dass longitudinale Magnetisirung die Wärmeleitung wachsen lässt um 0·2 %, transversale sie abnehmen lässt um ca. 0·04 %, wenn das magnetische Feld etwa 1400 *C. G. S.*-Einheiten hat.

Dagegen ist für Wismuth, welches bekanntlich den Hall-Effekt und den thermomagnetischen Effekt am stärksten giebt, eine Aenderung des thermischen Leitungsvermögens nachgewiesen, wenn dasselbe in ein starkes magnetisches Feld gebracht wird. Bekanntlich nimmt die elektrische Leitungsfähigkeit des Wismuths im magnetischen Felde ab, und nach dem Gesetz von WIEDEMANN und FRANZ war daher auch eine Abnahme des Wärmeleitungsvermögens zu erwarten. Eine solche haben zu gleicher Zeit RIGHI[5]) und LEDUC[6]) constatirt. NERNST[7]), der diese Frage auch untersuchte, konnte eine Aenderung nicht finden, aber A. v. ETTINGSHAUSEN[8]) fand bei reinem Wismuth thatsächlich eine Aenderung von $\varkappa$, die jedoch kleiner war als die entsprechende Aenderung des elektrischen Leitungsvermögens. Sie betrug nur 2—3 % in einem starken magnetischen Feld (ca. 9000 *C. G. S.*)

E. Ueber die äussere Wärmeleitung.

Die erste Hypothese von FOURIER, dass die von einem Körper an die Luft abgegebene Wärmemenge pro Zeit- und Flächeneinheit gleich:

$$h(\vartheta - \vartheta_0)$$

gesetzt werden könne, wäre an sich plausibel. Jedoch hängt die Grösse h offenbar von der Beschaffenheit der Luft in der Nähe des strahlenden Körpers ab, ob sie ruhig oder bewegt, feucht oder trocken ist, ferner auch wesentlich davon, ob sie einen geringen Zwischenraum bis zum nächsten Körper ausfüllt, oder einen grossen, endlich auch von der Temperatur. Den letzten Einfluss suchte LODGE[9]) dadurch zu eliminiren, dass er das DULONG-PETIT'sche Ausstrahlungsgesetz (s. o. pag. 242) annahm, ohne wesentlichen Erfolg. LEES[10]) glaubte bei den Versuchen von FORBES und MITCHELL (s. o.) besser statt $h(\vartheta - \vartheta_0)$ anzunehmen $h(\vartheta - \vartheta_0)^n$, wo $n = 1{\cdot}26$ wäre. Andere Autoren[11]) versuchten $h = h_0(1 + \alpha\vartheta)$ zu setzen. LORENZ[12]) endlich gab, wie schon oben erwähnt, eine ganz andere Darstellung für diesen Wärmeverlust durch äussere Leitung, da der

---

1) NACCARI und BELLATI, Nuroo Cimento (3) I. 1877.
2) TOMLINSON, Proc. Roy. Soc. 27, pag. 109. 1878.
3) TROWBRIDGE und PENROSE, Phil. mag. (5) 16, pag. 377. 1883.
4) BATTELLI, Atti R. Acc. di Torino 21. 1886.
5) RIGHI, Atti. Acc. Lincei (4) 3, 1 sem., pag. 481. 1887.
6) LEDUC, Journ. de Phys. 27. 1887.
7) NERNST, WIED. Ann. 31, pag. 760. 1887.
8) ETTINGSHAUSEN, WIED. Ann. 33, pag. 129. 1888.
9) LODGE, Phil. mag. (5) 7, pag. 198. 8, pag. 510. 1879.
10) LEES, Phil. mag. (5) 28, pag. 429. 1889.
11) H. F. WEBER, WIED. Ann. 10, pag. 103. 1880; CHWOLSON, Mém. de l'Ac. de St. Petersburg (7) 37, No. 12. 1890.
12) LORENZ, WIED. Ann. 13, pag. 582. 1881.

Ansatz $hu(1+\beta u)$, wo $u = \vartheta - \vartheta_0$ nur von einem Werthe u_0 bis etwa $\frac{1}{4}u_0$ sich brauchbar erwies. Die Aufgabe in ihrer vollen Allgemeinheit kommt offenbar darauf hinaus, die Strömungen, die in einer Luftschicht durch Temperaturdifferenzen entstehen, mathematisch zu verfolgen. In diesem Sinne hatte OBERBECK[1]) das Problem behandelt, ohne jedoch zu leicht brauchbaren Resultaten zu gelangen.

LORENZ behandelt die Aufgabe auf folgende Weise. Es sei eine Platte von der Höhe H und unendlich grosser Breite vertikal aufgehängt. In der Luft, entstehen dadurch Strömungen. Wenn die Platte constante Temperatur hat und die Luft kälter ist und man die horizontalen Strömungen vernachlässigt, so ist der Druck p der Luft nur Function der vertikalen Erhebung z. Es sei w die vertikale Geschwindigkeit der Luft, η der Reibungscoëfficient, ρ' die Dichtigkeit der Luft, $g = 9{\cdot}81$. Dann ist die Bewegungsgleichung der Luft:

$$\rho'\left(\frac{dw}{dt} + \frac{dw}{dz}w\right) = -\rho' g - \frac{dp}{dz} + \eta\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right).$$

Ferner sei T die absolute Temperatur der Luft in weiter Entfernung, $T+\vartheta$ die im Punkt x, z. Es sei c die spec. Wärme (bei constantem Druck), k die Wärmeleitung der Luft, dann ist:

$$\rho' c\left(\frac{d\vartheta}{dt} + \frac{d\vartheta}{dz}w\right) = k\left(\frac{d^2\vartheta}{dx^2} + \frac{d^2\vartheta}{dz^2}\right).$$

In sehr grosser Entfernung von der Platte möge die Dichtigkeit der Luft ρ sein, so ist:

$$\rho T = \rho'(T+\vartheta) \quad \text{und} \quad \frac{dp}{dz} + \rho g = 0,$$

also ist:

$$\frac{dp}{dz} + \rho' g = (\rho' - \rho)g = -\frac{\vartheta}{T+\vartheta}\rho g.$$

Bei stationärem Zustand ist also:

$$\frac{dw}{dz}w = g\frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\rho}\frac{T+\vartheta}{T}\left(\frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z^2}\right)$$

$$\frac{d\vartheta}{dz}w = \frac{k}{\rho c}\frac{T+\vartheta}{T}\left(\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial z^2}\right).$$

Diese Gleichungen lassen sich in folgende vereinfachen:

$$o = g\frac{\vartheta}{T} + \frac{\eta}{\rho}\frac{d^2\omega}{dx^2}$$

$$\vartheta w = \frac{k}{\rho c}\frac{d^2\vartheta}{dx^2}$$

mit den Grenzbedingungen:

$$\left.\begin{array}{l}\vartheta = \vartheta_0\\ w = 0\end{array}\right\}\text{für } x = 0$$

$$\left.\begin{array}{l}\vartheta = 0\\ w = 0\end{array}\right\}\text{für } x + \infty.$$

Ist L die Wärmemenge, welche von jedem cm^2 der Platte pro Secunde an die Luft abgegeben wird, so ergiebt sich:

$$L = N\sqrt[4]{\frac{cgk^3}{\eta HT}}\sqrt{\rho}\cdot\vartheta_0^{\frac{5}{4}},$$

$$N = -\left[\frac{\partial\vartheta'}{\partial x'}\right]_{x'=0}.$$

[1]) OBERBECK, WIED. Ann. 7, pag. 271. 1876.

Setzt man die Zahlenwerthe für N, c, g, k, η, T ein, so wird:

$$L = 0{\cdot}000096 H^{-\frac{1}{4}} \vartheta_0^{\frac{1}{4}}.$$

Die Erkaltung eines Körpers, der nach dem STEFAN'schen Gesetz str und zugleich an die Luft Wärme abgiebt, geschieht daher nach folger Differentialgleichung:

$$-\frac{dT}{dt} = \frac{q\sigma}{mc}(T^4 - T_0^4) + \frac{q\lambda}{mc}(T - T_0)^{\frac{5}{4}}$$

worin T und T_0 die absoluten Temperaturen des Körpers und der Umgeb m die Masse, c die specifische Wärme, q die Oberfläche, σ und λ Consta sind. Ist $T - T_0 = \vartheta$ klein, so wird daraus:

$$-\frac{d\vartheta}{dt} = h\vartheta(1 + \eta\vartheta^{\frac{1}{4}}).$$

Daraus folgt:

$$t = \frac{4}{h} log \frac{\vartheta^{-\frac{1}{4}} + \eta}{\vartheta_0^{-\frac{1}{4}} + \eta}.$$

Diese Formel hat LORENZ durch eine Reihe von Versuchen geprüft und stätigt gefunden. Ebenso hat TERESCHIN[1]) dieselbe brauchbar gefunden.

F. Tabelle der Wärmeleitungsfähigkeit von Metallen.

Relative Werthe sind auf absolute umgerechnet, indem für Blei der M werth aus den Zahlen von KIRCHHOFF und HANSEMANN ($\varkappa_{15} = 0{\cdot}0793$) LORENZ ($\varkappa_{15} = 0{\cdot}0825$) genommen wurde, nämlich $\varkappa_{15} = 0{\cdot}0809$. Der Temper coëfficient γ in der Formel $\varkappa = \varkappa_0(1 + \gamma\vartheta)$ ist hinzugesetzt.

Metall	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	Beobachter
Aluminium	0°	0·3435	0·000184	LORENZ
„	ca. 15°	0·6188		MITCHELL
Antimon	0°	0·0442	— 0·000046	LORENZ
„	ca. 15°	0·042		BERGET
Blei	0°	0·0836	— 0·000072	LORENZ
„	15°	0·0793		KIRCHHOFF u. HANSE
„	7°	0·0719		H. F. WEBER
„	ca. 15°	0·081		BERGET
„	0°	0·07959		MITCHELL
„	2·6°	0·0741		KRONAUER
Cadmium	0°	0·2200	— 0·000155	LORENZ
„	0°	0·2213		H. F. WEBER
Eisen	0°	0·1665	— 0·000038	LORENZ
„	0°	0·1988	— 0·000517	ANGSTRÖM
„	über 0°	0·1587		BERGET
„	ca. 15°	0·1648		NEUMANN
„	ca. 15°	0·1133		WIEDEMANN u. F
„	0°	0·1509		MITCHELL
„	0°	0·172	— 0·0011	STEWART
Schmiedeeisen	0°	0·2070	— 0·0006838 [+0·000001776 ϑ^2]	FORBES
„	39°	0·1485		H. F. WEBER

[1]) TERESCHIN, J. d. russ. phys. chem. Ges. 1892.

Metall	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	Beobachter
. . . .	ca. 15°	0·5065		Wiedemann u. Franz
r	0°	0·7198	+ 0·000028	Lorenz
(käuflich) . . .	0°	0·8190		H. F. Weber
„ . . .	0°	0·9823	— 0·001492	Angström
(phosphorhaltig) .	15°	0·4152		Kirchhoff u. Hansemann
. . . .	ca. 15°	0·7007		Wiedemann u. Franz
(bestes)	0°	0·93960		Mitchell
(schlechtestes) . .	0°	0·62960		„
(schwedisches) .	0°	1·11	— 0·00053	Stewart
(englisches) . .	0°	0·954	— 0·00064	Hägström
0·15 § P enthaltend)	0°	0·392	+ 0·000343	„
sium	0°	0·3760	+ 0·0	Lorenz
(eisenhaltig) . .	116°	0·106		Hall
. . . .	ca. 15°	0·0799		Wiedemann u. Franz
silber	0°	0·01479	+ 0·000083	H. F. Weber
. . . . .	50°	0·0177	—0·00045 bis 300°	Angström
. . . . .	0°	0·02015	—0·0001276 bis 100°	Berget
. . . .	0°	1·0960		H. F. Weber
ıart	ca. 15°	0·062		F. Kohlrausch
veich	„	0·111		„
„	„	0·1104		Wiedemann u. Franz
stahl	15°	0·1375—0·1418		Kirchhoff u. Hansemann
erstahl	15°	0·0946		„
nstahl	0°	0·03280		Mitchell
th	0°	0·0171	— 0·000013	Lorenz
. . . .	7°	0·0108		H. F. Weber
. . . .	ca. 15°	0·0171		Wiedemann u. Franz
. . . .	ca. 15°	0·017		Ettingshausen u. Nernst
. . . .	2·8°	0·0106		Kronauer
. . . .	15°	0·2524		Kirchhoff u. Hansemann
. . . .	0°	0·3056		H. F. Weber
. . . .	ca. 15°	0·3071		Neumann
. . . .	ca. 15°	0·2675		Wiedemann u. Franz
. . . .	ca. 15°	0·303		Berget
. . . .	0°	0·1528	— 0·000150	Lorenz
. . . .	15°	0·1446		Kirchhoff u. Hansemann
. . . .	0°	0·1446		H. F. Weber
. . . .	ca. 15°	0·1447		Wiedemann
. . . .	ca. 15°	0·151		Berget

Legirungen.

Metall	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	Beobachter
g	0°	0·2041	+ 0·000499	Lorenz
(gelb)	0°	0·2460	+ 0·000366	„
(roth)	ca. 15°	0·3020		Neumann
(käuflich) . .	0°	0·1500		H. F. Weber
„ . . .	über 0°	0·2615		Berget

Metall	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	Beobachter
Neusilber	0°	0·0700	∓ 0·000187	LORENZ
„	31°	0·08108		H. WEBER
„	ca. 15°	0·1094		NEUMANN
„	ca. 15°	0·0599		WIEDEMANN u. FR
„	0°	0·08469		MITCHELL
ROSE's Metall	ca. 15°	0·03808		WIEDEMANN
WOOD's Metall . . .	ca. 15°	0·02770		„
„ . . .	7°	0·0319		H. F. WEBER
„ . . .	1·2°	0·0304		KRONAUER
Leg. 99·05 Bi + 0·95 Sn	ca. 15°	0·088		ETTINGSHAUSEN u. NE
„ 93·86 Bi + 6·14 Sn	ca. 15°	0·012		„

V. Wärmeleitung schlecht leitender fester Körper.

A. Platten.

Durch Beobachtung des Wärmedurchgangs in Platten hatten zuerst PÉC und mit derselben Methode HERSCHEL[1]) für einige Felsarten, dann TYNDALL, Wärmeleitungsfähigkeit wenigstens relativ zu bestimmen gesucht. TYNDA schnitt Würfel aus Hölzern, drückte mittelst einer Thierblase ein Quecksil gefäss an eine Seite derselben heran und erwärmte dieses Quecksilber, in er durch ein Drahtgitter in ihm einen Strom sendete. Auf der gegenüberlie den Seite des Würfels wurde die Temperatur durch ein Thermoelement messen. So fand er, dass bei Hölzern $\varkappa$ parallel den Fasern am grös parallel den Ringen am kleinsten ist, senkrecht zu ihnen einen mittleren W hat. Dieses Resultat lässt sich noch einfacher nach der SÉNARMONT'schen thode finden, die bei der Wärmeleitung der Krystalle besprochen werden w

Nach derselben Methode wie TYNDALL bestimmte C. LANG[3]) die Wä leitung einiger Baumaterialien.

FORBES[4]) liess nach Angaben von W. THOMSON durch Platten (von schlec Leitern) die Kälte von einer Kältemischung gehen und brachte durch Wasser, welches oberhalb der untersuchten Platten war, zum Gefrieren bestimmte damit $\varkappa$ für eine grosse Menge schlecht leitender Körper. Auf selbe Weise fand ANDREWS[5]), dass Eis um 122§ schlechter leitet als Sch Die PÉCLET'sche Methode mit einigen Verbesserungen wandten ferner HERSC und LEBOUR[6]), dann HOPKINS[7]) an, der für eine Anzahl von Gesteinen für Wallrath und Wachs die Wärmeleitung bestimmte, und endlich LESS[8]), relative Werthe für $\varkappa$ ebenfalls für Gesteine und Hölzer bestimmte.

---

1) Die ähnlich angestellten Versuche von BEETZ (POGG. Ann. Jubelband, pag. 23. 1 über die Leitungsfähigkeit des Glases sind nur roh und es sind die Einheiten, auf welche seine Zahlen beziehen, nicht angegeben.

2) TYNDALL, Phil. Mag. (4) 5, pag. 138; 6, pag. 121. 1853.

3) C. LANG, Die Wärmeleitung einiger Baumaterialien. 1874.

4) FORBES, Proc. Edinb. Soc. 1874.

5) ANDREWS, Proc. Roy Soc. 40, pag. 544. 1881.

6) HERSCHEL u. LEBOUR, Rep. Brit. Ass. 1874 (2), 1876, pag. 19; 1877 (2), 1 pag. 133; 1879, pag. 158.

7) HOPKINS, Phil. Trans. 1857, pag. 805.

8) LESS, POGG. Ann. Erg. 8, pag. 517. 1878.

Eine Verbesserung der Methode von PÉCLET nach Angaben von VOIGT in ;öttingen beschreibt VENSKE[1]); doch sind Resultate dieser Anordnung noch icht publicirt.

Wenig genau ist die Modifikation, die THOULET[2]) angegeben und LAGARDE[3]) ıeoretisch behandelt hat, bei der die Platten auf erhitztes Eisen gelegt werden, ben auf dieselben Wachstropfen gebracht werden und die Zeit bis zum Schmelzen enselben beobachtet wird.

Sehr gute Resultate dagegen giebt die »Leitungssäule« von CHRISTIANSEN[4]), e unter »Wärmeleitung der Flüssigkeiten« beschrieben werden wird. CHRISTIAN-ɜɴ bestimmte so das relative Wärmeleitungsvermögen (gegen Luft) für

Spiegelglas zu 38·8
Marmor zu 120.

Setzt man die Wärmeleitungsfähigkeit der Luft = 0·00005, so wird für

Spiegelglas $x = 0·0019$
Marmor $x = 0·006$.

Eine Methode, die namentlich für Substanzen, von denen man nur kleine ücke zur Verfügung hat, vortheilhaft ist, ist von LODGE[5]) angegeben. Man nn sie die »Methode des getheilten Stabes« nennen. Sie besteht darin, ss man einen Metallstab in zwei Hälften theilt, das eine Ende erwärmt, das dere abkühlt, und den Temperaturzustand an verschiedenen Stellen beider Hälften sst, wenn 1) die beiden Hälften direkt an einander liegen, 2) wenn eine schlecht tende Platte dazwischen geschoben wird. Diese Methode wurde von LESS[6]) für eine osse Reihe von Substanzen angewandt, sowohl für Krystalle, wie für andere ılechte Leiter. Seine Resultate sind folgende in C. G. S. Einheiten

	x		x
ownglas	0·00243	Guttapercha	0·00046
intglas	0·00201	Papier	0·00031
einsalz	0·0138	Asbestpapier	0·00057
eisser Marmor	0·0071	Mahagoniholz (⊥ Faser)	0·00047
:hiefer	0·0047	Nussholz (⊥ Faser)	0·00036
:hellack	0·00060	Kork	0·00013
ıraffin	0·00061	Seide	0·00022
ıra-Kautschuck	0·00038	Baumwolle	0·00055
:hwefel	0·00045	Flanell	0·00023
bonit	0·00040		

Statt in Form von Platten verwendete GRASSI[7]) schlechtleitende Substanzen ı Form von Bechern, die er innen mit Quecksilber füllte und aussen mit Queck-ılber umgab. Das äussere Quecksilber wurde durch Wasserkühlung auf con-tanter Temperatur erhalten, das innere durch eine von einem elektrischen itrom durchflossene Spirale erwärmt. Die äussere Wärmeleitung beeinflusst die tesultate höchstens auf 0·6 %. Die von ihm erhaltenen Werthe sind folgende:

1) VENSKE, Gött. Nachr. 1891, pag. 121.
2) THOULET, Compt. rend. 94, pag. 1047. 1882.
3) LAGARDE, Compt. rend. 94, pag. 1048. 1882.
4) CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 14, pag. 23. 1881.
5) LODGE, Phil. Mag. (5) 5, pag. 110. 1878.
6) LESS, Phil. Trans. 183 A, pag. 481. 1892.
7) GRASSI, Atti Ist. Napoli (4) 5. 1892.

Stoff	ρ	x	Stoff	ρ	x
Pappelholz	0·545	0·00249	Terracotta II	1·770	0·00686
Nussholz	0·666	0·00279	Vesuslava	2·262	0·01358
Eichenholz	0·861	0·00409	Kalktuff v. Malta	1·986	0·01523
Tuff v. S. Rocco	1·098	0·00450	Sandstein	2·502	0·03072
Gypspaste	0·98	0·00550	Marmor (Carrara)	2·750	0·0352
Terracotta I	1·770	0·00665	Kalk v. S. Maria	2·734	0·0363

Ueber eine Reihe Jenaer Gläser hat PAALHORN[1]) Versuche angestellt, deren Methode aber bisher nicht angegeben ist. Seine Resultate sind in der weiter unten stehenden Tabelle mit angeführt.

Die Wärmeleitung des Eises wurde auch von MITCHELL[2]) bestimmt. Er setzte in einen Eisblock zwei Thermoelemente 1·8 *cm* unter einander und setzte die Oberfläche der Blöcke abwechselnd der freien Luft von 0° oder einer Kältemischung aus. Der Eisblock befand sich in einem verzinnten Gefäss. Es ergab sich so $x = 0·005 \left(\frac{grm}{cm \cdot sec}\right)$. Ueber Schnee machte HJELTSTRÖM[3]) ähnliche Versuche, wobei er aber den Temperaturverlauf im Innern einer Schneedecke beobachtete, welche durch die periodische Bestrahlung von der Sonne an der Oberfläche periodisch erwärmt wurde. Er fand so für

$$\text{Schnee } x = 0·000507,$$

also etwa nur den zehnten Theil von dem x für Eis.

B. Stäbe.

DESPRETZ[4]) untersuchte nach seiner oben (pag. 275) angegebenen Methode ausser Metallen auch weissen Marmor, lithographischen Sandstein, Feuerstein, Tannenholz und HELMERSEN[5]) nach derselben Methode Quarz, Glimmerschiefer, Granit, weissen Marmor, Aphanitporphyr, Serpentin, grauen Kalkstein.

Von A. v. LITLROW[6]) wurde dieselbe Methode angewendet, um die relative Leitungsfähigkeit von Bodenarten, trocken und feucht, zu bestimmen. Vom besten Leiter zum schlechtesten geordnet ist die Reihenfolge[7])

Wasser	Kalksand
Grober Diluvialmilchsand	Luftreicher Mergel
Feiner Diluvialmilchsand	Feinster Dolomitsand
Grober Quarzsand	Lufttrockener Mergel
Feiner Tertiärsand	Sandmoor
Melmlehm	Quarzstaub
Anelehm	Grober Dolomitsand
Glimmersand	Porcellanerde
Melmmergel	Eisenmoor

---

1) PAALHORN, citirt in WINKELMANN u. SCHOTT, WIED. Ann. 51, pag. 738. 1894.

2) MITCHELL, Proc. R. Soc. Edinb. 1885. 86, pag. 592.

3) HJEBTSTRÖM, Oefv. Acad. Stockholm 46, pag. 669. 1889.

4) DESPRETZ, Compt. rend. 35, pag. 540. 1852.

5) HELMERSEN, POGG. Ann. 88, pag. 461. 1853.

6) LITTROW, Wien. Ber. (2) 71, pag. 1875.

7) S. a. über Bodenarten HABERLAND, Ber. für Agrikulturchem. 6, pag. 338. 1877. — POTT, Landw. Vers. 20, pag. 273. 1877. — WAGNER, Forsch. aus dem Gebiet der Agrikulturphysik 6, pag. 1. 1883.

Nach der Methode von ANGSTRÖM bestimmten SMITH und KNOTT[1]) die Wärmeleitung von Kautschuck und Gummi elasticum und fanden für

Guttapercha	40^c C.	$\frac{\varkappa}{\rho c} = 0{\cdot}000479$	
	$46°$ C.	$\frac{\varkappa}{\rho c} = 0{\cdot}000494$	$\left(\frac{cm^2}{sec}\right)$
Gummi elasticum	$23°$	$\frac{\varkappa}{\rho c} = 0{\cdot}00176$	
	$30°$	$\frac{\varkappa}{\rho c} = 0{\cdot}00108.$	

C. Kugeln, Würfel, Cylinder.

F. NEUMANN[2]) hat für einige schlecht leitende feste Körper Messungen angestellt, indem er Kugeln aus ihnen an der Oberfläche und im Mittelpunkt mit Thermoelementen versah und den zeitlichen Verlauf der Temperaturen bei der Abkühlung mass. So ergaben sich folgende Werthe für $\varkappa$ resp. für $a^2 = \frac{\varkappa}{\rho c}$.

	$\varkappa$	a^2	
Steinkohle	0·000297	0·00116	$\left(\varkappa \text{ in } \frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$
Schwefel		0·00143	
Eis	0·00568	0·01145	$\left(a^2 \text{ in } \frac{cm^2}{sec}\right)$
Sandstein		0·01357	
Granit		0·01094	

Mit dem Apparat von STEFAN, der in dem Abschnitt Wärmeleitung der Gase beschrieben wird, und der aus zwei in einander gesteckten Cylindern besteht, von denen der innere hohl ist und als Luftthermometer dient, hat SCHUHMEISTER[3]) die Wärmeleitung von Baumwolle, Schafwolle und Seide bestimmt.

Eine andere Methode wurde von STEFAN[4]) für feste, schlechtleitende Körper benutzt. Es wurde ein Hohlwürfel (resp. eine Hohlkugel) aus der Substanz gearbeitet. Von dem Hohlraum, der mit Luft gefüllt war, führte eine enge Glasröhre nach aussen, und diese tauchte in ein Gefäss mit Quecksilber oder eine andere Flüssigkeit. Die Luft in dem Hohlraum diente selbst als thermometrische Substanz. Der ganze Würfel wurde zuerst auf Zimmertemperatur gehalten, dann rasch in Eis gepackt und die Zunahme der Temperatur im Innern mit der Zeit durch das Aufsteigen des Flüssigkeitsfadens im Luftthermometer gemessen. So fand STEFAN für Hartgummi den Werth $\varkappa = 0{\cdot}000260 \left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$, für $a^2 = \frac{\varkappa}{\rho c}$ den Werth $0{\cdot}000928\ \frac{cm^2}{sec}$. Bei einem anderen Versuch wurde in den Hohlraum des Würfels Wasser gefüllt und dessen Temperaturabnahme mit einem Thermometer gemessen.

R. WEBER[5]) brachte in die Mitte von Kugeln ein Thermoelement und beobachtete die Abkühlung der Kugel. Diese Methode ist theoretisch am einfachsten und genauesten, wenn man dafür sorgt, dass an der Oberfläche keine stagniren-

---

1) SMITH u. KNOTT, Proc. Edinb. Soc. 8, pag. 123. 1874 bis 75.

2) F. NEUMANN, Ann. chim. phys. (3), pag. 66. 1862.

3) SCHUHMEISTER, Wien. Ber. (2) 76, pag. 283. 1877.

4) STEFAN, Wien. Ber. 74 II, pag. 438. 1876.

5) R. WEBER, Züricher Vierteljahrsschrift 23, pag. 209. 1878.

den Schichten sich bilden. WEBER fand für die äussere Wärmeleitung h und für die innere $\varkappa$ folgende Werthe:

$$\text{Gneiss} \quad \varkappa = 5{\cdot}7786 \cdot 10^{-4} - 0{\cdot}0162 \cdot 10^{-4}\vartheta$$
$$h = 3{\cdot}029 \cdot 10^{-4} + 0{\cdot}00575 \cdot 10^{-4}\vartheta$$
$$\text{Paraffin} \quad \varkappa = 2{\cdot}294 \cdot 10^{-4} + 0{\cdot}1455 \cdot 10^{-4}\vartheta$$
$$h = 1{\cdot}697 \cdot 10^{-4} + 0{\cdot}0475 \cdot 10^{-4}\vartheta.$$

Ebenso benutzte YAMAGAWA[1]) eine Kugel, um die Wärmeleitungsfähigkeit des Marmors zu bestimmen. In die Mitte der Kugel brachte er ein Thermoelement aus Eisen-Nickel und brachte die Oberfläche abwechselnd eine gemessene Zeit hindurch auf 100° und auf 0°. Er fand so für Marmor

$$\varkappa = 0{\cdot}00728.$$

Der Werth weicht sehr ab von denen mancher anderer Beobachter. Es fanden für Marmor:

FORBES 0·00115
PÉCLET 0·0075
DESPRETZ 0·0097
HERSCHEL 0·0047 bis 0·0056.

Ein bestimmter Marmor, den DESPRETZ untersucht hat (Dichte 2·77), gab ihm auch 0·0077.

Diese Methode hatten schon vorher AYRTON und PERRY[2]) für eine Reihe von Gesteinen angewendet.

STADLER[3]) formte aus einer Reihe von Gesteinen Würfel, erwärmte diese zuerst und kühlte sie dann an der ganzen Oberfläche ab. Durch ein Kupfer-Neusilberelement bestimmte er den Temperaturverlauf in einem bestimmten Punkte des Würfels. Seine Resultate sind folgende, wobei $\varkappa$ in $\frac{gr}{cm \cdot sec} \cdot a^2 = \frac{\varkappa}{\rho c}$ in $\frac{cm^2}{sec}$ ausgedrückt sind:

Name	ρ	c	$\varkappa$	a^2
Thoniger Kalk I (Jura)	2·590	0·2077	0·00666	0·01238
„ „ II „ (weniger Thon)	2·702	0·2060	0·00808	0·01450
Kalkstein (Jura)	2·658	0·2051	0·00877	0·01600
Marmor (Carrara)	2·699	0·2066	0·00817	0·01465
Granit I (Schwarzwald)	2·660	0·1040	0·00757	0·01461
„ II (Bareno)	2·596	0·1941	0·00975	0·02670
„ III (Schwarzwald)	2·660	0·1963	0·00807	0·01545
Gneiss (Osogna Tessin)	2·685	0·1947	0·00817	0·01563
Syenit	2·510	0·1986	0·00442	0·00887
Porphyr	2·620	0·1966	0·00835	0·01622
Basalt (Mittelrhein)	2·970	0·1988	0·00673	0·01149
Serpentin	2·680	0·2439	0·00839	0·01284
Trachyt (Siebengebirge)	2·550	0·2089	0·00460	0·00863
Andesit	2·780	0·1993	0·00685	0·01237
Nagelfluh Conglomerat I (St. Gallen)	2·034	0·2071	0·00592	0·01409
„ „ II	2·730	0·2107	0·00900	0·01564
Melasse Sandstein I (dicht)	2·570	0·2056	0·00814	0·01540
„ „ II (weniger dicht)	2·060	0·2010	0·00304	0·00733

[1]) YAMAGAWA, Journ. of the Ac. of Science Imper. University of Japan 2, pag. 263. 1888

[2]) AYRTON u. PERRY, Phil. mag. (5) 5, pag. 241. 1878.

[3]) STADLER, Bestimmung des absoluten Wärmeleitungsvermögens. Inaug.-Diss. Bern. 1879.

Eine abweichende Methode, um die Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leiten-er fester Körper zu bestimmen, hat H. MEYER[1]) angegeben und benutzt. Der Körper wird in die Form eines Würfels oder einer Kugel gebracht, auf höhere Temperatur erhitzt und dann in ein Calorimeter gebracht. Aus der Temperatur-zunahme des Calorimeters in gemessenen Zeiten kann man die Mitteltemperatur des Körpers in bestimmten Momenten berechnen und diese hängt in bestimmter Weise von dem Wärmeleitungsvermögen ab. Auf diese Weise fand H. MEYER für

	p	c	x	
Spiegelglas	2·631	0·186	0·00180	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$
Crownglas	2·550	0·161	0·00163	
Flintglas	3·682	0·117	0·00143	

). Tabelle der Wärmeleitungsfähigkeit schlecht leitender fester Körper.

a) Steine.

Name	Temp.	x	Beobachter
Marmor, schwarz	unter 0°	0·00177	FORBES
„		0·006	CHRISTIANSEN
Marmor, weiss	unter 0°	0·00115	FORBES
„ (Carrara) . . .		0·0071	LEES
„		0·0352	GRASSI
„		0·00728	YAGMAGAWA
„		0·01465	STADLER
Feldspat	ca. 30°	0·0058	AYRTON u. PERRY
„		0·0055	„
Syenit		0·0044	STADLER
Basalt		0·0067	STADLER
Feuerstein		0·0024	HERSCHEL
Tuff von Caen		0·0049	HERSCHEL
„ v. S. Rocco		0·00450	GRASSI
Tuffstein porös		0·0060	HERSCHEL
Kalktuff		0·01523	GRASSI
Magnesia		0·0040	HERSCHEL
Sandstein		0·03072	GRASSI
Gneiss	0°	0·0005770	R. WEBER
„		0·0081	STADLER
Porphyr		0·0083	STADLER
Granit	100°	0·0004159	R. WEBER
„		0·0076—0·0097	STADLER
Schiefer	unter 0°	0·00081	FORBES
„		0·0047	LEES
Lava		0·000833	FORBES
„		0·01358	GRASSI
Cement		0·0001625	FORBES
Kreide		0·0022	HERSCHEL
Bimstein		0·0006	HERSCHEL
Terracotta		0·0066—0·0068	GRASSI
Stuck		0·0013	HERSCHEL

[1]) H. MEYER, WIED. Ann. 34, pag. 596. 1888.

Relative Werthe (von Less).

Für den bestleitenden Marmor aus den Pyrenäen ist $x = 100$ gesetzt.

Marmor (aus den Pyrenäen) . . 100	Nephelin-Basalt (Mitterteich) . . 69·0
Granit albithaltig (Sachsen) . . 80·4	Serpentin (Erzgebirge) . . . . 67·6
Carrarischer Marmor . . . . 76·9	Gneiss (Tharandt) . . . . . 67·3
Marmor (aus Italien) . . . . 76·3	Tafelschiefer (Carlsbaden) . . . 53·7
Basalt (von Idar bei Oberstein) . 72·6	Sandstein (Postelwitz) . . . . 48·7
Sandstein (sehr feinkörnig) . . 72·1	Thonschiefer (Schwarzathal) . . 46·91
Granit (Thüringen) . . . . . 71·3	Sandstein mitKaolin(Heppenheim) 42·0
Sandstein (Strehlen) . . . . . 70·1	Gemeiner Thon . . . . . . 27·5
Gneiss, roth (Tharandt) . . . . 69·6	

b) Hölzer und Kohle.

Name	Temp.	x	Beobachter
Pappelholz		0·00249	Grassi
Kiefern ‖ Faser	unter 0°	0·00030	Forbes
Kiefern ⊥ Faser		0·000088	Forbes
Eichenholz		0·00409	Grassi
Mahagoni		0·00047	Lees
Nussholz		0·00036	Lees
„		0·00279	Grassi
Kork	unter 0°	0·000717	Forbes
„		0·00013	Lees
Steinkohle		0·000297	Neumann
„	unter 0°	0·0000405	Forbes

Relativzahlen nach Less [Marmor = 100 gesetzt (etwa $x = 0{\cdot}0018$)].

Ahornholz ‖ Faser 19·2	Eichenholz ‖ Faser 16·1
„ ⊥ Faser, ⊥ Jahresringen 8·6	„ ⊥ Faser, ⊥ Jahresringen 7·5
„ ⊥ „ ‖ „ 8·5	„ ⊥ „ ‖ „ 8·6
Buchsbaumholz ‖ Faser 13·5	
„ ⊥ Faser, ‖ Jahresringen 9·6	

c) Kautschuk und dergl.

Name	Temp.	x	Beobachter
Ebonit, schwarz	49°	0·00037	Herschel
„	unter 0°	0·00008	Forbes
„		0·00040	Lees
Hartgummi		0·000089	Stefan
Vulk. Kautschuk	unter 0°	0·000089 bis 0·0005	Forbes
„		0·00038	Lees
Kautschuk, roth	49°	0·00034	Herschel
„ weich, grau .	49°	0·00044	—
„ hart, „ .	49°	0·00055	—
Guttapercha		0·00046	Lees

d) Paraffine, Wachs und dergl.

Name	Temp.	κ	Beobachter
Paraffin	unter 0°	0·000141	FORBES
„	0°	0·0002294	R. WEBER
„	100°	0·001684	„
„		0·00061	LEES
Horn	unter 0°	0·000087	FORBES
Wachs	„	0·000087	FORBES
Schellack		0·00060	LEES

e) Papier, Zeugstoffe.

Name	Temp.	κ	Beobachter
Filz	unter 0°	0·000087	FORBES
Papier		0·00031	LEES
Asbestpapier		0·0006	LEES
Pappe	unter 0°	0·00045—33	FORBES
Baumwolle	„	0·000033—43	FORBES
„		0·00055	LEES
Flanell	unter 0°	0·0000355	FORBES
„		0·00023	LEES
Leinwand	unter 0°	0·0000298	FORBES
Seide		0·00022	LEES

f) Gläser.

Name	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Beobachter
Spiegelglas	10—15°	0·00179	H. MEYER
„		0·0019	CHRISTIANSN
Crownglas	10—15°	0·00163	H. MEYER
„		0·0024	LEES
Flintzglas	10—15°	0·00143	H. MEYER
„		0·0020	LEES
gew. Glas	0°	0·0005	FORBES
„		0·0021	PECLET
Jenaer Gläser: [1]			
Pb. Si		0·001083	PAALHORN
Si. K. Zn		0·001304	„
P. Ca. Al		0·001409	„
Pb. Si. K		0·001433	„
B. Al. Na		0·001445	„
B. Al. Zn. Pb		0·001470	„
Ba. Si. B		0·001610	„
Pb. B. Si. Al		0·001660	„
Si. K. Ba		0.001732	„
Si. Na. Pb		0·001861	„
Si. Na. Zn		0·001932	„
Si. B. Na		0·002267	„
Si. Na. Pb		0·001940	„
Si. Na. Al		0·001970	„
Si. K. Ca		0·001950	„

[1]) Die Hauptbestandtheile der Gläser sind zu ihrer Charakterisirung angegeben, nach ihrer relativen Menge angeordnet.

g) Eis, Schnee, Schwefel.

Name	Temp.	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Beobachter
Eis		0·00568	NEUMANN
„		0·005	MITCHELL
„		0·0022	FORBES
Schnee		0·000507	HJELTSTRÖM
Schwefel		0·00045	LEES

VI. Wärmeleitung der Krystalle.

A. SENARMONT'sche Methode.

Nach den einleitenden Entwickelungen ist bei Krystallen die Wärmeleitung nach verschiedenen Richtungen verschieden. Es treten im Allgemeinen 9 Constanten auf, von denen die Wärmeleitungsfähigkeit nach den verschiedenen Richtungen abhängt. Die allgemeine Behandlung dieser Gleichungen hat nach dem Vorgang von DUHAMEL[1]), STOKES[2]) gelehrt. Von besonderem Interesse, weil experimentell realisirbar, ist der Fall, dass man die Wärmeleitung in einer sehr dünnen Krystallplatte untersucht. Ist ε die Dicke dieser Platte, sind a, b, c, drei Constanten, und sind x y die Coordinaten eines Punktes der Platte, so bekommt man die Differentialgleichung:

$$a\frac{\partial^2\vartheta}{\partial x^2} + b\frac{4\partial^2\vartheta}{\partial x\partial y} + c\frac{\partial^2\vartheta}{\partial y^2} = \frac{2h\vartheta}{\varepsilon} + c\rho\frac{\partial\vartheta}{\partial t}.$$

Diese Gleichung lässt sich durch Aenderung der Variablen auf die Form bringen:

$$\frac{\partial^2\vartheta}{\partial p_1^2} + \frac{\partial^2\vartheta}{\partial p_2^2} = \frac{2h}{\varepsilon}\,\vartheta + c\rho\frac{\partial\vartheta}{\partial t}.$$

Darin sind die Grössen

$$p_1 = \frac{\xi}{\sqrt{\lambda_1}} \qquad p_2 = \frac{\eta}{\sqrt{\lambda_2}},$$

und ξ η sind die Coordinaten eines Punktes bezogen auf die Hauptachsen der Ellipse:

$$ax^2 + bxy + cy^2 = 1,$$

deren Halbachsen $\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}}$ und $\frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}$ sind.

Die Lösung der obigen Gleichung ist:

$$\vartheta = f(t, \sqrt{p_1^2 + p_2^2})$$

worin f eine zu bestimmende Function ist. Von Wichtigkeit ist die Frage, welche Punkte zu gleicher Zeit dieselbe Temperatur haben. Dies sind die Punkte, für welche

$$p_1^2 + p_2^2 = const,$$

also:

$$\frac{\xi^2}{\lambda_1} + \frac{\eta^2}{\lambda_2} = const$$

ist. Das ist die Gleichung einer Schaar ähnlicher Ellipsen.

---

[1]) DUHAMEL, J. de l'éc. Polytechn. 13, pag. 356. 1832; 19, pag. 155. 1848; Compt. rend. 25, pag. 842. 1842; 27, pag. 129. 1848.

[2]) STOKES, Cambr. and Dublin Math. Journ. (2) VI, pag. 215. 1851.

Die **isothermen Linien** auf einer solchen Krystallplatte sind also lipsen[1]).

Dieses Resultat zeigte sich nun durch die Erfahrung vollständig bestätigt. NARMONT[2]) gelang es auf einfache Weise die Richtigkeit dieser Ergebnisse auf ıen Blick erkennbar zu machen. Er schnitt Krystalle in runde Platten und erzog sie mit einer dünnen Wachsschicht. Durch die Mitte steckte er ein ›ernes Röhrchen und schickte durch dieses einen heissen Luftstrom. Das ıchs schmolz dann im Allgemeinen in Ellipsen fort. Bei isotropen Körpern B. Glas und bei regulären Krystallen ergaben sich Kreise. Es sei gleich erhnt, dass man statt des Wachses andere Mittel angewendet hat, um die thermen Figuren zu zeichnen. A. M. MAYER[3]) bestrich die Platten mit pfer-Quecksilber-Doppeljodid, welches die Eigenschaft hat, unter 70° carmoisinh zu sein, bei 70° aber chokoladenbraun zu werden. So konnte er durch : Färbung die Ellipsen erkennen und auch ihr Axenverhältniss messen. Später t RÖNTGEN[4]) ein noch einfacheres Verfahren angewendet. Die Platten werden ırk behaucht und eine heisse Spitze auf sie aufgesetzt. Der Hauch verdunstet nn und zwar in Ellipsen. Man kann diese dann deutlich sichtbar und messr machen, indem man sie mit Lycopodium bestreut und abklopft. Das Pulver :ibt dann nur auf den noch nicht abgedunsteten Stellen haften und bildet eine ıarfe elliptische Grenze[5]).

Nach dieser Methode wurden von SÉNARMONT selbst, von TYNDALL[6]), v. LANG[7]), JANNNETAZ[8]), PAPE[9]), RÖNTGEN u. A. eine sehr grosse Reihe von ystallen auf ihre Wärmeleitung untersucht und insbesondere der Zusammenhang 'ischen krystallographischen, optischen und Wärmeleitungsaxen gesucht. Es igte sich, dass diese letzteren Axen stets mit den optischen zusammenfielen. Man nn durch Platten verschiedener Orientirung ein Ellipsoid construiren, welches e Hauptwärmeleitungsaxen als Axen enthält und die besprochenen Ellipsen

---

1) Weitere Literatur über die Theorie der Wärmeleitung in Krystallen ist folgende: :SNEL, Compt. rend. 27, pag. 49. 1848. — BERTRAND, Compt. rend. 27, pag. 557. 1848. — NNIGERODE, über die Wärmeleitung in Krystallen Diss. Göttingen 1862. N. Jahrb. f. Mineraie 1, pag. 1. 1886. — MORIN, Compt. rend. 66. 1868. — MOUTIER, Bull. de la Soc. ilomath, (7) 8, pag. 134. 1884. — W. THOMSON, Math. and Phys. Paper 1, pag. 282. 82. — BOUSSINESQ, Compt. rend. 65, pag. 104. 867; 66, pag. 194. 1868; J. de math. (2) 14, g. 268. 1869. — Der Inhalt dieser Arbeiten ist zusammengestellt in LIBISCH, Phys. Krystalloaphie 1891. Die Frage, ob in die Differentialgleichungen nur 9 Coëfficienten eingehen, wie :HAMEL und STOKES annahmen, oder ob noch weitere, sogenannte »Drehungscoëficienten« einführen sind, wurde von SORET experimentell im ersten Sinne beantwortet (SORET, Compt. nd. 114, pag. 535. 1892).

2) SÉNARMONT, Ann. d. chim. et phys. 21, pag. 457. 1847; Ann. d. Chemie u. Pharmac. l. 68. 1847; POGG. Ann. Bd. 73. 1891; 74, pag. 190; 75, pag. 50. 482. 1848; 76, pag. 119. 49; 80, pag. 175. 1850.

3) A. M. MAYER, Phil. Mag. (4), 44. 1872.

4) RÖNTGEN, POGG. Ann. 151, 152. 1874; GROTH, Zeitschr. III. 1879.

5) Eine kleine Abänderung der SÉNARMONT'schen Methode s. STACKL, Zeitschr. f. Kryst. Min. 20, pag. 216. 1892.

6) TYNDALL, Athenäum, pag. 1157. 1855.

7) V. v. LANG, Wien. Ber. Bd. 53 (2). 1866; POGG. Ann. 135, pag. 29. 1868.

8) JANNETANZ, Ann. de chim. (4) Bd. 29. 1873; GROTH, Zeitschr. III, pag. 637. 1879. ourn. de phys. 5, pag. 247. 1876; Bull. de sol. Géol. de France, (3) 9, pag. 196. 1881; Compt. rend 95, pag. 996. 1882; 114, pag. 1352. 1892; Physik. Revue II. 1892.

9) PAPE, WIED. Ann. 1, pag. 126. 1877.

als Schnittfiguren ergiebt. Bei den quadratischen und hexagonalen Krystallen ist dieses Ellipsoid ein Rotationsellipsoid, wobei bald die Rotationsaxe die kleinste (thermisch positive Krystalle), bald die grösste ist (thermisch negative Krystalle). Die übrigen Krystallsysteme haben dreiaxige Wärmeleitungsellipsoide. TYNDALL fand, dass beim Gyps die Richtung der stärksten Wärmeleitung mit der der schwächsten magnetischen Induction zusammenfallt. V. v. LANG suchte jedoch vergeblich Beziehungen zwischen thermischen und magnetischen Eigenschaften zu finden.

Die Methode von SÉNARMONT lässt sich auch bei Hölzern, die in der Richtung der Fasern eine grössere Wärmeleitung haben als senkrecht dazu, ferner bei comprimirten Gläsern und überhaupt bei allen Substanzen anwenden, die in Plattenform zu bringen sind und die die Wärme nach verschiedenen Richtungen verschieden stark leiten. Auf diese Weise hat auch MAGGI magnetisches Eisen untersucht (s. o.).

B. Absolute Messungen.

Während die SÉNARMONT'sche Methode nur die Verhältnisse der Axen der Ellipse zu messen gestattet, sind absolute Bestimmungen nach dieser Methode nicht auszuführen. Die Verhältnisse der Ellipsenaxen sind gleich den Verhältnissen der Quadratwurzeln aus den Wärmeleitungsfähigkeiten.

Eine Methode, die absolute Werthe hätte ergeben können, wurde zuerst von PFAFF[1]) angewandt. Er schnitt aus Krystallen Würfel, deren Kanten der einen oder anderen krystallographischen Axe parallel waren, und bestimmte direkt die Wärmeleitung nach verschiedenen Richtungen, indem er, wie PECLET (s. o.) Wärme durch die Würfel hindurchgehen liess und die Temperaturerhöhung maass.

Die ersten Messungen über die absoluten Werthe von $\varkappa$ für Krystalle rühren von TUCHSCHMIDT[2]) her, der nach der Methode, die H. F. WEBER für Flüssigkeiten angewendet hatte, die Wärmeleitung in Krystallen von Quarz, Kalkspath und Steinsalz bestimmte, indem er Platten so schnitt, dass der Wärmestrom in der Richtung der Axe (I), unter 45° gegen die Axe (II) und senkrecht zur Axe (III) durch den Krystall ging. So fand er:

	Quarz	Kalkspath
I	$\varkappa = 0{\cdot}02627$	$\varkappa = 0{\cdot}00960$
II	$\varkappa = 0{\cdot}0212$	$\varkappa = 0{\cdot}00863$
III	$\varkappa = 0{\cdot}01597$	$\varkappa = 0{\cdot}00787$

$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.

Für Steinsalz fand er $\varkappa = 0{\cdot}01$.

Vergleiche der TUCHSCHMID'schen Beobachtungen mit der Theorie hat SORET[3]) [illegible]

[illegible] absolute Bestimmungen hat LEES[4]) ausgeführt, nach der von LODGE[5]) [illegible] »Methode des getheilten Stabes« (s. o.). Er fand folgende Werthe

	$\varkappa$		$\varkappa$
[illegible]	0·0133	Kalkspath ‖ Axe	0·0100
[illegible]	0·0299	„ ⊥ Axe	0·0084
[illegible]	0·0158	Glimmer ⊥ Spaltungsfläche	0·0018

1) [illegible] Ann. 113. pag. 80. 1860.

2) [illegible] innere Wärmeleitungsvermögen von Quarz, Kalkspath und Steinsal[illegible]

3) [illegible] Ann. d. Physik 8, pag. 490. 1884.

4) [illegible] 114, pag. 535. 1892.

[illegible] A. pag. 481. 1892.

5) [illegible] 5. pag. 110. 1878.

C. Wärmeleitung des Turmalins.

'heoretische Ueberlegungen über die pyroelektrischen Eigenschaften des alins hatten S. P. THOMPSON und LODGE[1]) auf die Vermuthung geführt, Turmalin in der Richtung seiner Hauptaxe die Wärme verschieden gut je nachdem sie in der einen oder anderen Richtung durch den Krystall rchgehe, dass also der Krystall eine unilaterale Wärmeleitung besitze. che mittelst der SÉNARMONT'schen Methode, bei denen der Krystall parallel xe geschnitten war, schienen diese Vermuthung zu bestätigen, indem die htung der Hauptaxe verlaufende Wärmeleitungsaxe nach der einen Richtung ere Längen hatte, als nach der anderen. STENGER[2]) hat indess diese Frage untersucht, indem er eine Krystallplatte, senkrecht zur Axe geschnitten, ler einen Fläche auf Eis brachte und den Verlauf des Temperaturabfalls er anderen Fläche durch Thermoelemente maass. Je nachdem nun der estrom in der einen oder in der anderen Richtung durch die Platte ging, eine Aenderung dieses Verlaufs stattfinden. Das war aber nicht der Fall. Turmalin leitet also nicht unilateral.

D. Tabellen über die Wärmeleitung von Krystallen.

sch einaxige Krystalle, deren grosse Axe der Wärmeleitungsfähigkeit parallel zu ihrer Basis.

Es sei $\varkappa_\gamma$ die Wärmeleitungsfähigkeit in Richtung der Hauptaxe
„ $\varkappa_\alpha$ „ „ „ der Basis.

Name des Krystalls	Krystallsystem	$\sqrt{\frac{\varkappa_\alpha}{\varkappa_\gamma}}$
Graphit	rhomboëdrisch	ca. 2
Antimon	„	1·591
Wismuth	„	stark elliptisch
Wismuthtellurblende	„	„
Pyrit	„	1·07
Molybdänglanz	„	stark elliptisch
Silberglanz	„	1·11
Oligist	„	1·11
Ilmenit	„	ca. 1·11
Zinkspat	„	sehr elliptisch
Eudialyt	„	1·13
Pennin	„	1·16
Diallag	„	sehr elliptisch
Dolomit	„	1·05
Giobertit	„	1·05
Mesitin	„	1·06
Eisenspat	„	1·06
Smithsonit	„	sehr elliptisch
Parisit	„	1·12
Turmalin	„	1·15—1·17
Anatas	quadratisch	1·34
Apophyllit	„	sehr stark elliptisch
Matlochit	„	stark elliptisch

[1]) S. P. THOMPSON u. O. LODGE, Phil. mag. (5) 8, pag. 18. 1879.
[2]) STENGER, WIED. Ann. 22, pag. 525. 1874.

Optisch einaxige Krystalle, deren grosse Axe der Wärmeleitungsfähigkeit parallel zur Hauptaxe ist.

Es sei $\varkappa_\gamma$ die Wärmeleitungsfähigkeit in Richtung der Hauptaxe.
„ $\varkappa_\alpha$ „ „ „ der Basis.

Name des Krystalls	Krystallsystem	$\sqrt{\frac{\varkappa_\alpha}{\varkappa_\gamma}}$
Tellur	hexagonal	0·81
Zinnober	rhomboëdrisch	0·85
Quarz	„	0·762
Phenakit	„	0·96
Chabasit	„	merklich elliptisch
Troostit	„	0·854
Pyromorphit	„	0·973
Kalkstein	„	0·915
Dioptas	„	?
Korund	„	0·92
Smaragd	hexagonal	0·9
Nephelin	„	nicht elliptisch
Cassiterit	quadratisch	0·79
Rutil	„	0·8
Calomel	„	0·77
Zirkon	„	0·9
Paranthin	„	0·845
Idokras	„	0·95
Scheelit	„	0·95
Wulfenit	„	nicht elliptisch
Phosgenit	„	„

Krystalle ohne Axe der Isotropie.

Es sei α die Symmetrieaxe (100), β die Symmetrieaxe (010), γ die Symme axe (001). Dann ist:

Name des Krystalls	Krystallsystem	$\sqrt{\frac{\varkappa_\alpha}{\varkappa_\gamma}}$	$\sqrt{\frac{\varkappa_\beta}{\varkappa_\gamma}}$
Baryt	rhombisch	1·064	1·027
Cölestin	„	1·037	1·083
Anhydrid	„	0·971	0·943
Staurolith	„	0·971	0·901
Lievrit	„	1·155	1·005
Tremolit	monoklin	0·6	0·754
Hornblende	„	0·706	0·8
Epidot	„	0·634	1·088
Orthoklas	„	0·794	0·951
Gyps	„	0·8	0·65

VII. Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

A. Methoden.

Bei der Untersuchung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten ist die erste A gabe, die Strömungen innerhalb der Flüssigkeiten, durch welche Wärme tr portirt wird, zu vermeiden. Ferner müssen ja im Allgemeinen die Flüssigke

n Wänden aus Metall oder anderen Stoffen begrenzt sein, und so weit diese cht zur Wärmezufuhr oder -abfuhr benutzt werden, also auf constanter Temratur erhalten werden, geht durch sie auch die Wärmeleitung vor sich und dificirt den in der Flüssigkeit stattfindenden Vorgang. Endlich sind die issigkeiten zum Theil diatherman (s. Strahlung), und es muss also der Effekt r Wärmeübertragung durch Strahlung abgezogen werden, um den durch Leitung rvorgebrachten allein zu ermitteln. Aus diesen Gründen ist die Bestimmung von soluten oder relativen Zahlen für die Wärmeleitung von Flüssigkeiten eine were, und es liegen bisher nur wenig übereinstimmende Angaben vor.

Nach vorhergehenden rein qualitativen Versuchen von RUMFORD, Th. THOMSON, CHOLSON, PICTET, MURRAY machte zuerst DESPRETZ[1]) quantitative Messungen. suchte nämlich $\varkappa$ für Flüssigkeiten ebenso zu bestimmen, wie für Stäbe. Er ichte die Flüssigkeiten in cylinderförmige Gefässe von Holz, erwärmte sie von en durch den Boden eines Kupferkessels, der mit warmem Wasser gefüllt r, und wartete den stationären Zustand ab. Durch die Cylinderwand waren rizontal Thermometer in die Flüssigkeit hineingesteckt, je im Abstand von *cm*. Der Gang der Temperaturen von oben nach unten wurde gemessen d daraus, wie oben angegeben, das Verhältniss $\frac{\varkappa}{h}$ ermittelt. Diese Methode, man als **Säulenmethode** bezeichnen kann, die später von PAALZOW[2]) auch zu igen qualitativen Messungen benutzt wurde, kann direkt keine exakten Resultate ben, da das Holz die Wärme ebenfalls leitet und so ein mittlerer Zustand der emperaturvertheilung entsteht, der nicht von dem $\varkappa$ der Flüssigkeit allein abhängt[3]).

GUTHRIE[4]) gab dann eine Methode an, die im Princip der PECLET'schen für ste Körper entspricht, und die, richtig verwerthet, gute Resultate geben muss. r selbst jedoch interpretirte seine Resultate falsch. Er construirte einen Appat, **Diathermometer** genannt, um rasch die relative Leitungsfähigkeit von lüssigkeiten zu bestimmen. Zwei Hohlkegel von Messing wurden so gestellt, ass die Spitze des einen nach oben, die des anderen nach unten zeigte, und vischen den Grundflächen ein kleiner, messbarer Abstand war, in den die lüssigkeiten ohne feste Randbegrenzung gebracht wurden. In den oberen egel wurde Wasser von bestimmter Temperatur gebracht, der untere Kegel iente als Luftthermometer, in dem in seine Spitze ein U förmiges Glasrohr eingekittet war, das Wasser enthielt. In Folge des Durchganges der Wärme von ben nach unten fand eine Erwärmung der Luft im unteren Kegel statt, die asserkuppe wurde deprimirt und die Depression in gleichen Zeiten bei verhiedenen Flüssigkeiten gemessen. Die Zahlen jedoch, die GUTHRIE ableitet, aben keinen Werth für die Bestimmung von $\varkappa$, nicht einmal als Relativzahlen r verschiedene Flüssigkeiten, da er die Theorie der Versuche falsch in Anendung brachte. Die Flüssigkeit ist bei GUTHRIE in Form einer dünnen Lamelle ngeführt, man kann daher diese Methode, die später verbessert wurde, als **amellenmethode** bezeichnen.

[1]) DESPRETZ, POGG. Ann. Bd. 46, pag. 340. 1839; Compt. rend. 7, pag. 933. 1838; n. chim. phys. 61, pag. 206. 1839.

[2]) PAALZOW, POGG. Ann. 134, pag. 618. 1868.

[3]) DESPRETZ (POGG. Ann. 142, pag. 626. 1872), glaubte auch nach seiner Methode zeigen können, dass an der Grundfläche von zwei übereinander geschichteten Flüssigkeiten (Wasser d Nitrobenzol) ein Temperatursprung stattfindet. (Die Versuche, 1861 angestellt, sind posthum röffentlicht.)

[4]) GUTHRIE, Phil. Trans. 159, pag. 637. 1869.

Die ersten absoluten Zahlen für x von Flüssigkeiten gab LUNDQU welcher die Säulenmethode anwendete, aber bei ihr die oben ange ANGSTRÖM'sche Methode der periodischen Erwärmung und Abkühlung anwe wobei er die Flüssigkeiten in Glascylinder einschloss. Er fand so — die peraturen waren durch Thermometer gemessen — für die Temperatur 40°

Name der Substanz	Dichte	x	
Wasser		0·001555	
$ZnSO_4$-Lösung I . . .	(ρ = 1·237)	0 001643	
„ II . . .	(ρ = 1·252)	0·001582	
„ III . . .	(ρ = 1·382)	0·001582	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$
ClNa-Lösung	(ρ = 1·178)	0·001492	
H_2SO_4-Lösung I . . .	(ρ = 1·123)	0·001500	
„ II . . .	(ρ = 1·207)	0·001447	
„ III . . .	(ρ = 1·372)	0·001257	

WINKELMANN[2]) benutzte 5 Jahre später eine neue Methode für diese suchungen. Er füllte die Flüssigkeit in den Hohlraum zwischen zwei c trischen Messingcylindern, von denen der innnere als Luftthermometer Von ihm aus führte eine Glasröhre, an der der Deckel des äusseren Cyl angekittet war, nach aussen und tauchte nach zweimaliger Umbiegung Quecksilbergefäss. Der ganze Apparat wurde in Eis getaucht und die allm durch die Flüssigkeit von innen nach aussen gehende Wärme zeigte sich Temperaturerniedrigung der Luft im innern Cylinder an, durch deren Abk das Quecksilber in der Glasröhre allmählich in die Höhe stieg. Der ze Verlauf dieser Abkühlung wurde gemessen. Damit die äussere Oberfläch die Temperatur 0° habe, ohne stagnirende Schichten (s. o.), wurde sie pern durch einen Rührapparat abgebürstet. Trotzdem der Raum zwischen Cylindern eng war (zwischen 0·205 und 0·4952 *cm*) mussten dabei doch Ström auftreten[3]). In Folge dessen ergaben sich die Werthe von x für die verschie Cylinder verschieden. Den wahren Werthen am nächsten kommen die a Versuchen mit dem kleinsten Zwischenraum abgeleiteten Werthe, und sie e für die Temperatur von etwa 15°

	x	
Wasser	0·001040	
Cl·K-Lösung (20%)	0·001115	
ClN-Lösung (33⅓%)	0·001085	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$
Alkohol	0·000491	
Schwefelkohlenstoff	0·000595	
Glycerin	0·000674.	

Dieselbe Methode wendete BEETZ[4]) später an, um nur die relativen von x zu bestimmen. Sein Apparat bestand aus 2 in einander befestigten cylindern mit 2 *mm* Zwischenraum, in welchem die Flüssigkeiten sich bef In den inneren Cylinder war Quecksilber gebracht, dessen Temperaturverän durch ein Thermometer gemessen wurde. Der ganze Apparat wurde

[1]) LUNDQUIST, Upsala Universitets Arskrift, pag. 1. 1869.

[2]) WINKELMANN, POGG. Ann., Bd. 153, pag. 481. 1874.

[3]) H. F. WEBER, WIED. Ann. 10, pag. 103. 1880; WINKELMANN, WIED. Ann. 10, p 1880; WEBER, WIED. Ann. 11, pag. 345. 1880; OBERBECK, WIED. Ann. 7, pag. 271 11, pag. 1039. 1880.

[4]) BEETZ, WIED. Ann. 8, pag. 435. 1879.

Bad von constanter Temperatur gesenkt und nun die Zeiten bestimmt, in welchen das innere Quecksilber sich um je 2° abkühlte oder erwärmte. BEETZ hat eine sehr grosse Menge von Flüssigkeiten untersucht, seine Resultate aber, wie H. F. WEBER zeigte, ungenügend berechnet, so dass aus ihnen keine Schlüsse zu ziehen sind.

Erst H. F. WEBER[1]) brachte in diese Fragen durch Versuche und Kritik einigermaassen sichere Resultate, indem er die Lamellenmethode sorgfältig ausarbeitete. Er füllte die Flüssigkeiten in den engen Zwischenraum zwischen zwei kreisförmigen Kupferplatten, die durch einige Glasstückchen getrennt waren. Die untere Kupferfläche wurde in einem bestimmten Moment mit schmelzendem Eis in Berührung gebracht und die allmähliche Abkühlung der oberen Kupferplatte durch ein eingelöthetes Thermoelement gemessen Der freie Rand der Flüssigkeiten und Kupferplatte strahlte Wärme gegen eine auf 0° abgekühlte Kappe aus. Nach Bestimmung von h konnte er so die Werthe von $\varkappa$ finden. Nach dieser Methode untersuchte er 50 Flüssigkeiten. Es ergab sich, dass die Wärmeleitungsfähigkeit mit wachsender Temperatur steigt (umgekehrt, wie bei Metallen). Seine Resultate sind am Schlusse zusammengestellt. Die Berechnung der Resultate ist von LORBERG[2]) exakter durchgeführt worden, als es von WEBER selbst geschehen ist.

CHRISTIANSEN[3]) hat die Lamellenmethode in der Weise modificirt, dass man mit ihr leicht das relative Leitungsvermögen verschiedener Körper, fester, flüssiger, gasförmiger bestimmen kann. Drei gleiche runde Kupferplatten von 13·13 *cm* Radius und 0·9 *cm* Dicke werden über einandergelegt und durch ganz kleine Glasstückchen von einander getrennt. In die cylindrische Seitenfläche jeder Platte sind Löcher zur Aufnahme von horizontalliegenden Thermometern gebohrt. Das Plattensystem (Leitungssäule) wird mit der untersten Platte III auf ein Messinggefäss gesetzt, das durch einen Strom kaltes Wasser abgekühlt wird. Auf die oberste Platte I wird ein anderes Gefäss gesetzt, durch das ein Strom warmen Wassers geleitet wird. Die beiden Zwischenräume werden durch diejenigen Substanzen ausgefüllt, deren relative Leitungsfähigkeit man messen will. Das System nimmt rasch den stationären Zustand an und es werden die Temperaturen ϑ_1 ϑ_2 ϑ_3 der drei Platten gemessen. Vernachlässigt man zuerst die äussere Wärmeleitung und bezeichnet man die Dicken der beiden Zwischenräume mit e_1 e_2, die Leitungsfähigkeiten der beiden Substanzen mit $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$, mit S die Grundfläche jeder Platte, so ist

$$S\varkappa_1 \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{e_1} = S\varkappa_2 \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{e_2},$$

also

$$\frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{e_1}{e_2} \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{\vartheta_6 - \vartheta_2}.$$

Die Correkturen, die an dieser Gleichung angebracht werden müssen, sind in der Arbeit von CHRISTIANSEN und einer von WINKELMANN[4]) ausführlich angegeben. CHRISTIANSEN fand so das relative Leitungsvermögen folgender Flüssigkeiten gegen Luft (für etwa 20°)

---

[1]) H. F. WEBER, WIED. Ann., Bd. 10, pag. 103. 1880. Berl. Akademieber. 1885.

[2]) LORBERG, WIED. Ann. 14, pag. 291. 1881.

[3]) CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 14, pag. 23. 1881.

[4]) WINKELMANN, WIED. Ann. 29, pag. 68. 1886.

Wasser	21·09
Alkohol	7·82
Glycerin	12·64
Olivenöl	6·77
Citronenöl	6·77.

Eine ganz andere Methode, um $\varkappa$ für verschiedene Flüssigkeiten absolut zu bestimmen, hat GRAETZ[1]) angegeben und benutzt. Die Flüssigkeiten flossen unter constantem Druck durch eine capillare Röhre aus Messing oder Platin, deren Mantel auf constanter Temperatur T_0 gehalten wurde (durch strömendes Wasser und Abbürsten). Die Eintrittstemperatur T_1 wurde durch ein Thermometer gemessen, die Austrittstemperatur U bei stationärem Zustand ebenfalls und zugleich das Gewicht der in bestimmter Zeit ausfliessenden Flüssigkeit oder auch die Zeit, in der bestimmte Volumina ausflossen, gemessen. Daraus bestimmte sich a^2 nach der Formel

$$a^2 = \frac{2W}{\mu^2 \pi l} \log nat \left(p \frac{T_1 - T_0}{U - T_0} \right).$$

Darin war W das pro Secunde ausfliessende Volumen der Flüssigkeit, l die Länge der Röhre μ und p waren Constanten, nämlich $\mu = 2·7043$, $p = 0·81747$.

Es wurden untersucht Alkohol, Glycerin Terpentinöl, Aether, $ClNa$-Lösung, $KClO_3$-Lösung, Schwefelkohlenstoff, Petroleum. Für alle Substanzen ergab sich eine Zunahme von $\varkappa$ mit steigender Temperatur zwischen ½ und 1 % pro Grad, was auch H. F. WEBER gefunden hatte. Die Zahlen sind in der Tabelle weiter unten angegeben.

Als allgemeines Resultat ergab sich zunächst aus den Versuchen von WEBER und GRAETZ, dass zwar $\varkappa$ für die verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ist, dass aber a^2, die Temperaturleitungsfähigkeit, nur innerhalb enger Grenzen schwankt, nämlich für die angeführten Substanzen nur zwischen

$$0·000843 \text{ und } 0·00119 \left(\frac{cm^2}{sec}\right).$$

Aus seinen Zahlen schloss WEBER weiter, dass a^2 für die verschiedenen Flüssigkeiten umgekehrt proportional ist dem mittleren Abstand zweier Flüssigkeitsmoleküle, worunter er die Grösse versteht $\sqrt[3]{\frac{m}{\rho}}$ (m = Molekulargewicht, ρ = Dichte der Substanz).

In den folgenden Untersuchungen über die Wärmeleitung der Flüssigkeiten wurden keine principiell neuen Methoden mehr benutzt, sondern die angegebenen nur in einigen Punkten verändert[2]). Zunächst wendete CHREE[3]) die Methode von DESPRETZ an, wobei er aber nicht Thermometer zur Temperaturmessung verwandte, sondern vielmehr 2·6 cm unter der Oberfläche der Flüssigkeit einen Platindrath ausspannte, aus dessen elektrischen Widerstandsänderungen er den Verlauf der Temperatur bestimmte. Sein Resultat für Wasser ist folgendes

$$\varkappa = 0·00124 \text{ bei } 18^\circ$$
$$\varkappa = 0·00136 \text{ bei } 19·5^\circ.$$

---

[1]) GRAETZ, WIED. Ann. 18, pag. 79. 1883; 25, pag. 337. 1885.

[2]) Die Versuche von BOTTOMLEY (Proc. Roy. Soc. 28, pag. 462. 1879; 31, pag. 300. 1881; Phil. Trans. 1881 II, pag. 537) sind fehlerhaft.

[3]) CHREE, Phil. mag. (5) 24, pag. 1. 1887; Proc. Roy. Soc. 42, pag. 300. 1887; 43, pag. 30. 1887.

HENNEBERG[1]) untersuchte nach der Methode von CHRISTIANSEN das Wärme-
itungsvermögen von Mischungen von Alkohol und Wasser, indem er die Werthe
n x bezogen auf Luft von 0° als Einheit bestimmte. Bedeutet p die Zahl der
ewichtsprocente Alkohol in der Mischung und x' die relative Wärmeleitung, so
d seine Resultate folgende

= 0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
= 21·97	19·99	17·88	16·07	13·97	11·49	10·45	9·16	8·24	7·04	6·61.

Ebenso wendete G. JÄGER[2]) die Methode von CHRISTIANSEN an, um x für Salz
sungen zu bestimmen, wobei er aber statt der Thermometer vielmehr Thermo-
emente zur Temperaturmessung benutzte. Seine Resultate sind alle auf Wasser
= 100 bezogen und zeigen, dass sämmtliche Salzlösungen ein kleineres Wärme-
itungsvermögen haben als Wasser.

Auch P. DE HEEN[3]), der eine Reihe von homologen Flüssigkeiten untersuchte,
endete die Methode von CHRISTIANSEN, etwas modificirt an, und bestimmte das
lative Leitungsvermögen der Flüssigkeiten gegen Wasser.

WACHSMUTH[4]) hat zunächst eine Untersuchung darüber angestellt, ob bei
er Säulenmethode und bei der Lamellenmethode Strömungen der Flüssigkeit
rmieden sind. Er fand, dass die Säulenmethode von solchen Strömungen nicht
ei ist, wohl aber die Lamellenmethode in der Form, wie sie WEBER benutzt
t. Er untersuchte dann mit der WEBER'schen Methode bei verschiedenen
icken der Lamelle die Wärmeleitung des Wassers und den Einfluss, den ein
satz von Gelatine auf dieselbe ausübt. Dieser Einfluss ist sehr gering, während
f die Zähigkeit ein solcher Zusatz sehr grossen Einfluss hat. Für Wasser bei
10 fand WACHSMUTH

$$x = 0·001294 \frac{gr}{cm \cdot sec}.$$

Ausserdem bestimmte er noch die Wärmeleitung von 10 Oelen und Balsamen
ach derselben Methode, deren Werthe in den weiter unten folgenden Tabellen
ngegeben sind.

B. Aenderung der Wärmeleitungsfähigkeit beim Uebergang vom flüssigen zum festen Zustand.

Ob die Wärmeleitungsfähigkeit beim Uebergang einer Substanz aus dem
festen in den flüssigen Zustand sich sprungweise ändert, oder stetig, hat BARUS[5])
am Thymol untersucht. Er wendete die Methode von H. F. WEBER, zweckmässig
modificirt, an und bestimmte bei Temperaturen von 9° und 14° die Wärme-
leitung des festen und bei Temperaturen zwischen 10° und 17·5° die des flüssigen
Thymols. Er erhielt so für

$$\begin{array}{ll} \text{festes Thymol bei } 12° & x = 0·000359 \\ \text{flüssiges Thymol bei } 13° & x = 0·000313 \end{array} \left(\frac{gr}{sec \cdot cm}\right).$$

Geht also Thymol bei ca. 13° aus dem flüssigen in den festen Zustand über,
so wächst die Wärmeleitungsfähigkeit um 0·000046 Einheiten, d. h. bezogen auf
die Wärmeleitungsfähigkeit im festen Zustand um 13 %. Da die Dichte und

[1]) HENNEBERG, WIED. Ann. 36, pag. 146. 1882.
[2]) G. JÄGER, Wien. Ber. 99, pag. 245. 1890.
[3]) P. DE HEEN, Bull. Ass. Belg. (3) 18, pag. 192. 1889.
[4]) WACHSMUTH, WIED. Ann. 48, pag. 158. 1893.
[5]) BARUS, Sill. Journ. (3) 44, pag. 1. 1892; Phys. Rev. 2, pag. 326. 1892.

specifische Wärme des Thymols im festen und flüssigen Zustand vom Verfass auch besimmt sind, nämlich

für festes Thymol $c = 0{\cdot}311\,(1 + 0{\cdot}00302\,\vartheta)$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{0{\cdot}9631}{1 - (0{\cdot}002456 + 2\vartheta)\vartheta},$$

für flüssiges Thymol $c = 0{\cdot}447\,(1 + 0{\cdot}00283\,\vartheta)$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1{\cdot}00113}{1 - (0{\cdot}0007600 + 2\vartheta)\vartheta},$$

so lässt sich auch die Temperaturleitungsfähigkeit a^2 bestimmen. Sie ergiebt sic

für festes Thymol bei 12° $a^2 = 0{\cdot}001077$
für flüssiges Thymol bei 13° $a^2 = 0{\cdot}000691$,

so dass a^2 beim Uebergang vom flüssigen zum festen Zustand um 36 § zunimm

C. Tabellen über die Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

I. Alkohole.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Methylalkohol	0·000495	9—15°	H. F. Weber
„	0·000577	18°	Chree
„	0·000590	19·5°	„
„	(27·34 für H_2O = 100)		de Heen
Aethylalkohol	0·000491	15°	Winkelmann
„	0·000423	9—15°	H. F. Weber
„	0·000504	17°	Graetz
„	(24·16 } für H_2O = 100		de Heen
„	(37·08 } für H_2O = 100		Chree
„	(31·45 } für H_2O = 100		Henneberg
Propylalkohol	0·000373	9—15°	H. F. Weber
Isobutylalkohol	0·000340	9—15°	H. F. Weber
Isoamylalkohol	0·000327	9—15°	H. F. Weber
„	(18·55 für H_2O = 100		de Heen

II. Fettsäuren.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Ameisensäure	0·000648	9—15°	H. F. Weber
Essigsäure	0·000472	„	„
Propionsäure	0·000390	„	„
N-Buttersäure	0·000360	„	„
Isobuttersäure	0·000340	„	„
N-Valeriansäure	0·000326	„	„
Isovaleriansäure	0·000311	„	„
Isocapronsäure	0·000258	„	„

III. Ester.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Aethylformiat	0·000378	9—15°	H. F. WEBER
Propyl „	0·000357	9—15°	„
Methylacetat	0·000385	9—15°	H. F. WEBER
„	(22·06 für H_2O = 100)	—	DE HEEN
Aethylacetat	0·000348	9—15°	H. F. WEBER
„	(20·00 für H_2O = 100)	—	DE HEEN
Propylacetat	0·000327	9—15°	H. F. WEBER
Amylacetat	0·000301	9—15°	H. F. WEBER
„	(10·98 für H_2O = 100)	—	DE HEEN
Methylbutirat	0·000335	9—15°	H. F. WEBER
Aethyl „	0·000318	9—15°	H. F. WEBER
Methylvalerat	0·000315	9—15°	H. F. WEBER
„	(17·63 für H_2O = 100)	—	DE HEEN
Aethylvalerat	0·000303	9—15°	H. F. WEBER
„	(17·34 für H_2O = 100)	—	DE HEEN
Amylvalerat	(16·37 für H_2O = 100)	—	DE HEEN

IV. Chlorderivate der Fettkörper.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Propylchlorid	0·000283	9—15°	H. F. WEBER
Isobutylchlorid	0·000278	„	„
Amylchlorid	0·000283	„	„
Chloroform	0·000288	„	„
Chlorkohlenstoff	0·0C0252	„	„

V. Bromderivate der Fettkörper.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Aethylbromid	0·000247	9—15°	H. F. WEBER
Propylbromid	C·000257	„	„
Isobutylbromid	0·000278	„	„
Amylbromid	0·000237	„	„
Amylbromür	(13·75 für H_2O = 100)	„	DE HEEN

VI. Jodderivate der Fettkörper.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Aethyljodid	0·000221	9—15°	H. F. WEBER
Propyljodid	0·000220	„	„
Isobutyljodid	0·000208	„	„
Amyljodid.	0·000203	„	„

VII. Aromatische Stoffe.

Name	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Benzol	0·000333	9—15°	H. F. WEBER
„	(19·08 für H_2O = 100)	„	DE HEEN
Aethylbenzol	(19·68 für H_2O = 100)	„	DE HEEN
Amylbenzol	(17·26 für H_2O = 100)	„	DE HEEN

Name	$\varkappa \left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Chlorbenzol	0·000307	9—15°	H. F. Weber
Brombenzol	0·000265	„	„
Toluol	0·000307	„	„
Xylol	(17·14 für H_2O = 100)	„	de Heen
Cymol	0·000272	9—15°	H. F. Weber
„	(15·93 für H_2O = 100)	„	de Heen
Thymol	0·000313	13°	Barus

VIII. Oele und Balsame.

Name	$\varkappa \left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Terpentinöl	0·000325	13°	Grätz
„	0·000260	9—15°	H. F. Weber
„	0·000315	18°	Chree
Paraffinöl	0·000140	19°	„
Olivenöl	0·000329	9—15°	H. F. Weber
„	0·000395	4°	Wachsmuth
„	(32·10 für H_2O = 100)	„	Chree
Citronenöl	0·000350	9—15°	H. F. Weber
„	(32·10 für H_2O = 100)	„	Chree
Senföl	0·000382	9—15°	H. F. Weber
Nussöl	0·000352	4°	Wachsmuth
Arachisöl	0·000378	„	„
Süssmandelöl I	0·000395	„	„
Sesamöl	0·000395	„	„
Mohnöl	0·000395	„	„
Süssmandelöl II	0·000405	„	„
Ricinusöl	0·000425	„	„
Copaivabalsam	0·000258	„	„
Canadabalsam	0·000258	„	„

IX. Andere Flüssigkeiten.

Name	$\varkappa \left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
Wasser	0·00136	9—15°	H. F. Weber
„	0·00104	„	Winkelmann
„	0·00155	40°	Lundquist
„	0·00124	18°	Chree
„	0·00157	30°	Grätz
Glycerin.	0·000620	13°	„
„	0·000670	9—15°	H. F. Weber
„	0·000673	„	Winkelmann
„	(59·93 für H_2O = 100)	„	Chree
Schwefelkohlenstoff . . .	0·000267	13°	Grätz
„ . . .	0·000343	9—15°	H. F. Weber
„ . . .	0·000595	„	Winkelmann
„ . . .	0·000537	15·5°	Chree
Petroleum	0·000353	13°	Grätz
Benzin	0·000383	9—15°	H. F. Weber
Anilin	0·000408	9—15°	„
Aether	0·000378	13°	Grätz
„	0·000303	9—15°	H. F. Weber
Aethylsulfid	0·000328	9—15°	„

X. Lösungen von Salzen und Säuren.

a) Chloride und Chlorate.

Name	Procent	Dichte	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
KCl . . .	20		(92·0 für H_2O = 100)		Jäger
„ . . .		1·187	0·001115		Winkelmann
$KClO_3$ . .		1·026	0·001158	13°	Grätz
NaCl . . .		1·178	0·00149	44°	Lundquist
„ . . .		1·1506	0·00112	13°	Grätz
„ . . .		1·187	0·001085		Winkelmann
„ . . .		1·178	0·00116	4°	H. F. Weber
„ . . .	25		(93·2} für H_2O = 100)		Jäger
„ . . .	12·5		(96·8}		„
$BaCl_2$ . .	21		(96·3 für H_2O = 100)		„
$SrCl_2$ . . .	25		(94·6 für H_2O = 100)		„
$CaCl_2$ . .	30		(90·7} für H_2O = 100)		„
„ . .	15		(95·4}		„
$MgCl_2$ . .	22		(89·0} für H_2O = 100)		„
„ . .	11		(94·9}		„
$ZnCl_2$ . .	35		(83·7} für H_2O = 100)		„
„ . .	17·5		(91·5}		„
HCl . . .	38		(72·6}		„
„ . . .	25		(79·4} für H_2O = 100)		„
„ . . .	12·5		(87·0}		„

b) Sulfate.

Name	Procent	Dichte	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	Temp.	Beobachter
H_2SO_4 . .		1·128	0·0156	40	Lundquist
„ . .		1·207	0·0145	40	„
„ . .		1·372	0·0126	40	„
„ . .		1·05	0·0127		Chree
„ . .		1·18	0·0130		—
„ . .		1·832	0·000765	9—15°	H. F. Weber
K_2SO_4 . .	10		(99·3 für H_2O = 100)		Jäger
Na_2SO_4 . .	10		(99·3 „)		„
$MgSO_4$ . .	22		(97·5 „)		„
$CuSO_4$ . .		1·160	0·00118		H. F. Weber
„ . .	18		0·00153		Graetz
„ . .			(95·1 für H_2O = 100)		Jäger
$ZnSO_4$ . .		1·237	0·00164	40	Lundquist
„ . .		1·252	0·00158	40	„
„ . .		1·382	0·00158	40	„
„ . .		1·134	0·00118		„
„ . .		1·272	0·00116	9—15°	H. F. Weber
„ . .		1·362	0·00135		„
„ . .	32		(91·5} für H_2O = 100)		Jäger
„ . .	16		(55·3}		„

c) Nitrate.

Name	Procent	Dichte	ϰ	Temp.	Beobachter
KNO_3 . .	20		92·2 für $H_2O = 100$		JÄGER
„ . .	10		97·4 „		„
$NaNO_3$ . .	44		90·4 „		„
„ . .	22		94·1 „		„
$Sr(NO_3)_2$.	36		92·3 „		„
$Pb(NO_3)_2$.	36		92·8 „		„

d) Carbonate.

Name	Procent	Dichte	ϰ	Temp.	Beobachter
K_2CO_3 . .	10		97·4 für $H_2O = 100$		JÄGER
Na_2CO_3 . .	10		96·8 „		„

e) Hydrate.

Name	Procent	Dichte	ϰ	Temp.	Beobachter
KOH . .	42		90·6 für $H_2O = 100$		JÄGER
„ . .	21		95·5 „		„

VIII. Wärmeleitung der Gase.

A. Methoden und Resultate.

Die Frage nach den Wärmeleitungsfähigkeiten der Gase hat ein besonde Interesse dadurch bekommen, dass die kinetische Gastheorie (s. Gastheorie) ül die Werthe dieser Constanten und über ihre Abhängigkeit von Druck und Te peratur des Gases gewisse Voraussagungen macht. Da nach dieser Thec die Moleküle sich geradlinig fortbewegen und nach jedem Zusammenstoss ı ihre Richtung ändern, aber weiter geradlinig fliegen, so müssen sich die Eig schaften der Wärmefortleitung auch aus dieser Natur der Bewegung ergeb Die Wärme, welche in einem Volumen eines Gases enthalten ist, ist gleich lebendigen Kraft der darin vorhandenen Gasmoleküle. Diese lebendige K setzt sich aber zusammen aus der der fortschreitenden Bewegung (progres Energie) und der der Bewegung der Atome im Molekül (intermolekulare Energ Die Wärmeleitung besteht nun in der Uebertragung der Energie von Schicht Schicht des Gases. Es lässt sich die Wärmeleitung ansehen als eine Diffus bei welcher wärmere und kältere Moleküle gegen einander diffundiren. Mit di Auffassung ergiebt sich für die Wärmeleitungsconstante aus der CLAUSIUS'sc Theorie der Ausdruck [1])

$$\varkappa = 1·530\, \eta c_v,$$

worin η der Reibungscoëfficient, c_v die specifische Wärme bei constantem Volu ist. Diese Gleichung sagt aus, dass die Wärmeleitung ebenso wie die Reib 1) unabhängig vom Druck des Gases ist und 2) da c_v als constant anzusehen ebenso wie die Reibung sich mit der Temperatur ändert. Für die Reibung langt nun (s. kinetische Gastheorie) die Theorie von CLAUSIUS, dass sie Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Es müsste also auch

$$\varkappa = \varkappa_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

sein, worin $\alpha = 0·003665$ ist. Die Beobachtungen über Reibung gaben jed

1) O. E. MEYER, Kin. Theorie der Gase, pag. 1888. 1877.

inen grösseren Temperaturcoëfficienten. Da ferner η und c_v für eine Reihe von Gasen bekannt sind, so lässt sich x für diese theoretisch berechnen und die experimentelle Bestimmung von x giebt dann zugleich eine Bestätigung oder Widerlegung der Gastheorie.

Experimentelle genaue Untersuchungen über die Wärmeleitungsconstanten der Gase sind erst seit dem Jahre 1872 angestellt worden[1]). STEFAN[2]) construirte einen Apparat, der aus zwei ineinandergesteckten Kupfercylindern bestand, deren innerer als Lufthermometer diente, während in den Zwischenraum zwischen beiden das Gas eingefüllt wurde. Der ganze Apparat wurde in ein Bad getaucht und die Aenderung der Temperatur des Luftthermometers in ihrer Abhängigkeit von der Zeit beobachtet. Die sehr geringe Zwischenschicht, in der das Gas sich befindet, lässt Strömungen von grosser Stärke nicht auftreten. Dagegen, und das wurde von STEFAN nicht berücksichtigt, findet eine Wärmeabgabe auch statt durch direkte Strahlung der beiden Cylinder gegen einander. Dass x vom Drucke unabhängig ist, konnte STEFAN[3]) beweisen, indem er den Apparat mit Luft einmal von 750 *mm*, das andere Mal von 428 *mm* Druck füllte. Er erhielt das erste Mal für x die Werthe 0·0000554; 0·0000552; 0·0000560; 0·0000554; das zweite Mal 0·0000552.

Die absoluten Zahlen für x, die STEFAN fand, sind jedoch wegen des Einflusses der Strahlung zu gross. Die relativen Werthe der Leitungsfähigkeit verschiedener Gase, bezogen auf Luft, lassen sich aus der oben angeführten Formel berechnen und ein Vergleich dieser theoretischen Zahlen mit den von STEFAN und auf ganz dieselbe Weise von PLANCK[4]) erhaltenen Zahlen giebt folgende Tabelle.

	theoretisch	beobachtet	Beobachter
Wasserstoff	7·1	6·718	STEFAN
Kohlenoxyd	0·996	0·981	„
Sauerstoff	1·020	1·018	„
Kohlensäure	0·827	0·642	„
Grubengas	1·684	1·372	„
Aethylen	1·102	0·752	„
Stickstoff	0·998	0·992	PLANK
Stickoxydul	0·864	0·665	„
Ammoniak	1·303	0·917	„

Es findet also nur bei einigen Gasen eine angenäherte Uebereinstimmung mit der Theorie statt, bei den meisten nicht[5]).

Fast gleichzeitig mit STEFAN untersuchten KUNDT und WARBURG[6]) diese Verhältnisse. Sie benutzten dazu ein kugelförmiges Glasgefäss, in welchem ein Thermometer sich befand, eingeschliffen oder eingeschmolzen in einen Stil der Kugel. In die Kugel konnten die Gase gebracht werden. Sobald die äussere Hülle auf eine constante Temperatur (Eisbad) gebracht wurde, sank die Tempe-

[1]) Aeltere Versuche s. MAGNUS POGG. Ann. 112, pag. 160. 1860. MOHR, Chem. Ber. 4. 1871. CLAUSIUS ebendas. S. a. BUFF, POGG. Ann. 158, pag. 1876.

[2]) STEFAN, Wien. Ber. Bd. 65. 2. pag. 45. 1872.

[3]) STEFAN, Wien. Ber. Bd. 72. 2. 1875.

[4]) PLANCK, Wien. Ber. Bd. 72. 2, pag. 269. 1875. Wien Anz., pag. 123. 1876.

[5]) Die Dissertationen von MESSINGA, De Warmtegeleiding in Gasen. Groningen 1877, und JANNSSEN, dsgl. Leyden 1878, sind dem Verf. nicht zugänglich, ebensowenig wie die Arbeit von THAN, Ueber die Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs HUNFALVY lit. Ber. I, pag. 378. 1877.

[6]) KUNDT und WARBURG, POGG. Ann. Bd. 156, pag. 177. 1875.

ratur, die das Thermometer anzeigte, und der zeitliche Verlauf dieser Aenderung wurde gemessen. Die Fortführung der Wärme fand hierbei statt durch Strömung, Strahlung und Leitung. Die Wärmeströmung wird, wie die Autoren theoretisch und experimentell zeigten, immer geringer, je geringer die Dichte des Gases wird, und von gewissen, für verschiedene Gase und verschiedene Apparate besonders zu bestimmenden Drucke an, wird sie unmerklich. Die direkte Strahlung des Thermometers wurde bestimmt, indem der ganze Apparat mit der grössten Sorgfalt so luftleer wie möglich gemacht wurde. Es wurde gezeigt, dass die Ueberführung der Wärme dann bis auf sehr wenige Procente nur noch durch Strahlung stattfand. Indem dann die Strahlung in Rechnung gezogen wird, konnte aus den Beobachtungen bei niedrigem Drucke die Grösse $\varkappa$ bestimmt werden[1]).

So fanden die Verf. (nach einer Bestimmung der Constanten ihres Apparates)[2]) in absoluten Werthen für

Luft	$\varkappa_0 = 0{\cdot}0000492$	
Wasserstoff . .	$\varkappa_0 = 0{\cdot}0003198$	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.
Kohlensäure .	$\varkappa_0 = 0{\cdot}0000290$	

Mit dem STEFAN'schen Apparat hat ferner gleichzeitig mit KUNDT und WARBURG WINKELMANN[3]) eine Reihe von Untersuchungen ausgeführt, in denen er sowohl die absoluten Werthe von $\varkappa$ als auch die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur untersuchte. Die Strahlung eliminirte er dabei durch Differenzbeobachtungen mit verschiedenen Apparaten Er fand so für die Temperatur 7°

Luft	$\varkappa = 0{\cdot}0000525$	
Wasserstoff	$\varkappa = 0{\cdot}0003324$	
Kohlenoxyd	$\varkappa = 0{\cdot}0000510$	
Stickstoff	$\varkappa = 0{\cdot}0000524$	
Sauerstoff	$\varkappa = 0{\cdot}000063$	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.
Kohlensäure	$\varkappa = 0{\cdot}000031$	
Stickoxyd	$\varkappa = 0{\cdot}0000460$	
Stickoxydul	$\varkappa = 0{\cdot}0000363$	
Sumpfgas	$\varkappa = 0{\cdot}0000647$	
Aethylen	$\varkappa = 0{\cdot}0000414$	

Die Abhängigkeit der Wärmeleitung von der Temperatur, die sich gleich derjenigen für die Reibung ergeben sollte, fand WINKELMANN[4]) damals auch dieser ziemlich gleich, nämlich für Luft in der Formel

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 + \gamma t),$$

den Faktor $\gamma = 0{\cdot}00277$.

Bei Dämpfen ergaben sich noch viel grössere Werthe von γ, nämlich bei

	γ
Aethylen	0·005751
Stickoxydul	0·004149
Wasserdampf	0·004388
Alkoholdampf	0·006147
CS_2 dampf	0·005717
Ammoniak	0·005128
Aetherdampf	0·007012
Kohlensäure	0·004970

---

1) Einen Apparat zur Demonstration der Wärmeleitung der Gase hat KUNDT angegeben, WIED. Ann. 2, pag. 384. 1877.

2) GRAETZ, WIED. Ann. 14, pag. 232. 1881.

3) WINKELMANN, POGG. Ann. Bd. 157, pag. 497; Bd. 159, pag. 177. 1876.

4) WINKELMANN, POGG. Ann. Bd. 156, pag. 497. 1876.

Indess fand später GRÄTZ[1]), der nach der KUNDT und WARBURG'schen Me-thode $\varkappa$ für 0° und 100° für Luft, Wasserstoff und Kohlensäure bestimmte, für γ viel kleinere Werthe, nämlich solche, welche nahezu einer Proportionalität von $\varkappa$ mit der Wurzel und der absoluten Temperatur entsprechen. Es ergab sich nämlich für

Luft	$\varkappa_0 = 0{\cdot}00004838$	$\varkappa_{100} = 0{\cdot}00005734$	
Wasserstoff . .	$\varkappa_0 = 0{\cdot}0003190$	$\varkappa_{100} = 0{\cdot}0003693$	$\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.
Kohlensäure .	$\varkappa_0 = 0{\cdot}0000309$	$\varkappa_{100} = 0{\cdot}00003770$	

Daraus fand sich für

Luft	$\gamma = 0{\cdot}00183$
Wasserstoff . .	$\gamma = 0{\cdot}0016$
Kohlensäure .	$\gamma = 0{\cdot}0022$

Zu gleicher Zeit hatte CHRISTIANSEN[2]) nach der oben angeführten Methode mittelst der Leitungssäule für Luft den Werth

$$\gamma = 0{\cdot}00153$$

gefunden, den er später nochmals verificirte.

Wegen der Wichtigkeit dieses Resultates für die Gastheorie unternahm WINKELMANN eine nochmalige Bestimmung dieses Coëfficienten, sowohl nach der Methode von KUNDT und WARBURG[3]), als nach der von CHRISTIANSEN[4]). Er fand so für

Luft	$\gamma = 0{\cdot}00208$	$\gamma = 0{\cdot}00206$
Kohlensäure .	$\gamma = 0{\cdot}00380$	$\gamma = 0{\cdot}00366$
Wasserstoff		$\gamma = 0{\cdot}00206$

Während so die Temperaturcoëfficienten der Wärmeleitung übereinstimmend von CHRISTIANSEN, GRAETZ, WINKELMANN bedeutend kleiner als die entsprechenden für die Reibung gefunden wurden, führte eine Untersuchung nach ganz andrer Methode SCHLEIERMACHER darauf, wieder viel grössere Werthe für diese Coëfficienten anzunehmen. SCHLEIERMACHER[5]) benutzte dieselbe Methode, welche er zur Ermittelung der Strahlung angewendet hatte (s. o. pag. 252) und welche ihm dort Resultate geliefert hatte, die von denen anderer Beobachter erheblich abwichen. Ein Platindraht von etwa 320 mm Länge und 0·4 mm Durchmesser war innerhalb einer Glasröhre ausgespannt. In die Glasröhre konnten Gase von beliebigem Druck gefüllt werden. Der Draht wurde von einem Strom von bekannter Stärke durchflossen, während die Glaswand auf constanter Temperatur erhalten wurde. Wenn der stationäre Zustand eingetreten ist und Strömungen vermieden sind, so wird die in dem Draht erzeugte JOULE'sche Wärme durch Strahlung und Leitung sofort abgegeben. Die Temperatur des Drahtes lässt sich aus seinem Widerstand messen, die durch Strahlung abgegebene Wärme direkt bestimmen, indem man die Luft möglichst entfernt, und man erhält so die durch Leitung durch das Gas fortgeführte Wärme. Seine Beobachtungen ergaben ihm

[1]) GRAETZ, WIED. Ann. 14, pag. 232. 1881. — s. a. WINKELMANN, WIED. Ann. 14, pag. 534. 1881. — GRAETZ, ibid., pag. 511. 1881.

[2]) CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 14, pag. 23. 1881; 19, pag. 282. 1883. — s. a. WINKELMANN, WIED. Ann. 20, pag. 280. 1883.

[3]) WINKELMANN, WIED Ann. 19, pag. 649.

[4]) WINKELMANN, WIED. Ann. 29, pag. 107. 1886.

[5]) SCHLEIERMACHER, WIED. Ann. 34, pag. 623. 1888. Versuche nach derselben Methode, führte auch aus BOTTOMLEY Rep. Brit. Assoc. 1884, pag. 623. RIVIÈRE, Ann. de l'école normale. 133. I, pag. 281. 1884; — s. a. W. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 33, pag. 50. 1888.

als Mittel aus zwei Apparaten für die absoluten Werthe der Wärmeleitung folgende Zahlen:

	Luft	Wasserstoff	Kohlensäure
	I. Bei 0°		
$k_0 =$	0·0000562	0·000410	0·0000327
	II. Bei 100°		
$k_{100} =$	0·0000730	0·000723	0·0000506
	Und daraus die Temperaturcoëfficienten		
$\gamma =$	0·00281	0·00275	0·00548

Nach derselben Methode, nur mit einem Nickeldraht statt eines Platindrahtes, stellte später SCHLEIERMACHER[1] auch Versuche über die Wärmeleitung des Quecksilberdampfes an, die deswegen von theoretischer Wichtigkeit sind, weil bei der Einatomigkeit dieses Dampfes alle Complikationen der Gastheorien, die aus den intramolekularen Bewegungen stehen, wegfallen. Er erhielt so

$$k = 0·0000146 \text{ bei } 203°,$$

und den Temperaturcoefficienten (zwischen 182·5° und 215°)

$$\gamma = 0·0074.$$

Gegen die Methode und die Versuche von SCHLEIERMACHER lassen sich indess erhebliche Einwände machen[2], so dass die grossen Werthe von γ, die SCHLEIERMACHER für Luft und Wasserstoff erhielt, gegenüber allen sonst erhaltenen Werthen nur zu einer erneuter Prüfung seiner Methode auffordern. Auch ist bei der Untersuchung des Quecksilberdampfes die Frage wegen der Absorption des Quecksilberdampfes für strahlende Wärme nicht berücksichtigt, was um so nothwendiger gewesen wäre, als der Antheil der Strahlung an der übergeführten Wärme bei diesen hohen Temperaturen ein sehr grosser ist.

Um die Frage nach den Temperaturcoefficienten für Luft und Wasserstoff nochmals zu untersuchen, hat EICHHORN[3] nach der Methode von WINKELMANN erneute Messungen angestellt. Sie ergaben ihm für

Luft und Wasserstoff . . . $\gamma = 0·002045$
Kohlensäure . . . $\gamma = 0·003730$
Aethylen . . . . . $\gamma = 0·004714$.

Auch WINKELMANN[4] hat dieselbe Frage noch einmal in anderer Weise in Angriff genommen.

Bei Anwendung von Glasapparaten und sorgfältiger Beachtung aller Fehlerquellen fand er, indem er die Strahlung durch Differenzbeobachtungen elimirte, für die Temperaturcoefficienten folgende Werthe

Luft . . . . . $\gamma = 0·00190$
Wasserstoff . . $\gamma = 0·00175$
Kohlensäure . . $\gamma = 0·00401$

Zu gleicher Zeit bestimmte WINKELMANN auch die absoluten Werthe der Wärmeleitung mit Metallapparaten und zwar mit zwei ineinandergesteckten Metallcylindern, in etwas anderer Form, als sie ursprünglich STEFAN, dann er selbst angewandt hatte. Seine Versuche ergaben folgende Werthe

---

[1] SCHLEIERMACHER, Wied. Ann. 36, pag. 346. 1889.
[2] S. EICHHORN, Wied. Ann. 40, pag. 697. 1890. — GRAETZ, Wied. Ann. 45, pag. 298. 1892.
[3] EICHHORN, Wied. Ann. 40, pag. 697. 1890.
[4] WINKELMANN, Wied. Ann. 44, pag. 177, 429. 1891.

Luft . . . . $\varkappa = 0\cdot0000555$
Wasserstoff . . $\varkappa = 0\cdot0003829$ } bei 0° $\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$.
Kohlensäure . $\varkappa = 0\cdot0000322$

Wenn man die Theorie dieser Versuche vervollkommnet, wie es KUTTA[1]) ge-
n hat, findet man für Luft den Werth

$$\varkappa = 0\cdot0005715.$$

Noch vor der Berechnung von KUTTA machte WINKELMANN[2]) ebensolche Be-
mmungen, aber mit kugelförmigen Metallapparaten, und fand für Luft

$$\varkappa = 0\cdot00005684.$$

Die Uebereinstimmung dieser Werthe mit denen von SCHLEIERMACHER ist icht von erheblicher Bedeutung. Denn, wenn auch die Versuche bei 0° über-nstimmen (0·0000562 bei SCHLEIERMACHER, 0·00005684 bei WINKELMANN), so ürden bei 100° sofort grosse Differenzen auftreten, indem SCHLEIERMACHER bei)0° fand $\varkappa = 0\cdot0000720$, während die WINKELMANN'schen Werthe für 100° er-;ben würden $\varkappa = 0\cdot0000676$.

Sehr auffallend ist aber der grosse Unterschied der Zahlen von WINKELMANN inerseits gegen diejenigen von KUNDT und WARBURG und GRÄTZ andererseits. er Unterschied der Methoden besteht in zwei Dingen; erstens sind bei WINKEL-ANN Metallapparate, bei KUNDT und WARBURG sowie bei GRÄTZ aber Glas-pparate angewendet. Zweitens ist bei WINKELMANN die Strahlung durch Diffe-:nzbeobachtungen eliminirt, bei den anderen Beobachtern direkt bestimmt und ıbtrahirt. Es wird eine besondere Untersuchung nöthig sein, um zu sehen, durch elchen Umstand diese Abweichungen bedingt sind.

In jüngster Zeit hat HÖFKER[3]) nach einer, dem Verf. nicht bekannten Me-ıode die Wärmeleitung der Dämpfe von Aminbasen relativ gegen Luft bestimmt. eine Resultate sind folgende

Luft	1	Luft	1
Methylamin	0·6638	Diäthylamin	0·5262
Dimethylamin . . .	0·6661	Butylamin (sek.) . .	0·5215
Aethylamin	0·5843	Amylamin	0·4903
Trimethylamin . . .	0·5705	Triäthylamin	0·4677
Propylamin	0·5259	Dipropylamin . . .	0·4483

B. Tabelle der Wärmeleitungsfähigkeit der Gase.

Im Folgenden sind die bekannten Werthe für die Wärmeleitung der Gase nit den Temperaturcoëfficienten zusammengestellt. $\varkappa = \varkappa_0\,(1 + \gamma t)$.

	ϑ	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	
Luft	ca 10°	0·0000558		STEFAN
„	0°	0·0000492		KUNDT u. WARBURG
„	0°	0·00005684	0·00190	WINKELMANN
„	0°	0·00004838	0·00183	GRAETZ
„	0°	0·0000562	0·00281	SCHLEIERMACHER

[1]) KUTTA, WIED. Ann. 54, pag. 104. 1895.
[2]) WINKELMANN, WIED. Ann. 48, pag. 190. 1893.
[3]) HÖFKER, Dissertat. Jena 1892. Beibl. 18, pag. 742. 1894.

	ϑ	$\varkappa\left(\frac{gr}{cm \cdot sec}\right)$	γ	
Wasserstoff	7°	0·0003829	0·00175	Winkelmann
„	0°	0·0003190	0·0016	Graetz
„	0°	0·0003198		Kundt u. Warb
„	0°	0·000410	0·00275	Schleiermache
Kohlensäure	0°	0·0000322	0·00401	Winkelmann
„	0°	0·0000309	0·0022	Graetz
„	0°	0·0000290		Kundt u. Warb
„	0°	0·0000327	0·00548	Schleiermache
„			0·003732	Eichhorn
Sauerstoff	7°	0·0000563		Winkelmann
Stickstoff	7°	0·0000524		„
Quecksilber	203°	0·00001846	0·0074	Schleiermache
Stickoxydul	0°	0·0000350	0·00415	Winkelmann
Stirkoxyd	7°	0·0000460		„
Kohlenoxyd	0°	0·0000499		„
Ammoniak	0°	0·000058	0·00513	„
Sumpfgas	7°	0·0000647		„
Aethylen	0°	0·0000395	0·00579	„
„			0·004714	Eichhorn
Wasserdampf			0·00489	Winkelmann
Alkoholdampf			0·00615	„
Schwefelkohlenstoff . . .			0·00572	„
Aetherdampf			0·00701	„

Methylamin	0·6638	für Luft = 1	Höfker
Dimethylamin	0·6661	für Luft = 1	Höfker
Aethylamin	0·5843	für Luft = 1	Höfker
Trimethylamin	0·5705	für Luft = 1	Höfker
Propylamin	0·5259	für Luft = 1	Höfker
Diäthylamin	0·5262	für Luft = 1	Höfker
Butylamin (sek.)	0·5215	für Luft = 1	Höfker
Amylamin	0·4203	für Luft = 1	Höfker
Triäthylamin	0·4677	für Luft = 1	Höfker
Dipropylamin	0·4483	für Luft = 1	Höfker

Graetz.

Specifische Wärme.

Allgemeines und Methoden.

Bezeichnet man mit dQ die Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 Gramm eines Körpers von $\vartheta°$ auf $(\vartheta + d\vartheta)°$ zu erwärmen, so ist

$$\frac{dQ}{d\vartheta}$$

die specifische Wärme des Körpers bei $\vartheta°$. Hierbei wird gewöhnlich j Wärmemenge als Eins vorausgesetzt, welche 1 g Wasser von 0° auf 1° erwärm

[1] Vergl. indess später die specifische Wärme des Wassers.

Die specifische Wärme lässt sich nach dem Obigen auch folgendermaassen finiren, wenn man von der Veränderlichkeit der specifischen Wärme innerhalb s Temperaturintervalls von ϑ° bis $(\vartheta + 1)^\circ$ absieht: Die specifische Wärme nes Körpers bei ϑ° ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 *g* des örpers von ϑ° auf $(\vartheta + 1)^\circ$ zu erwärmen.

Stellt c die specifische Wärme eines Körpers als Function der Temperatur ır, so ist die Wärmemenge, welche nöthig ist, um $p\,g$ des Körpers von $\vartheta_1{}^\circ$ ıf $\vartheta_2{}^\circ$ zu erwärmen, gleich

$$Q = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} p \cdot c \cdot d\vartheta,$$

ler, wenn $c_{\vartheta_1, \vartheta_2}$ die mittlere specifische Wärme zwischen ϑ_1 und ϑ_2 bezichnet:

$$Q = p \cdot c_{\vartheta_1, \vartheta_2} \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur wird gewöhnlich durch eine Gleichung von der Form:

$$c = A + B \cdot \vartheta + C \cdot \vartheta^2$$

largestellt. Es ist alsdann die mittlere specifische Wärme von $\vartheta_1{}^\circ$ bis $\vartheta_2{}^\circ$

$$c_{\vartheta_1, \vartheta_2} = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c\,d\vartheta = A + \frac{B}{2}(\vartheta_2 + \vartheta_1) + \frac{C}{3}(\vartheta_1{}^2 + \vartheta_1\vartheta_2 + \vartheta_2{}^2).$$

1) Mischungsmethode.

Nach dieser Methode wird der zu untersuchende Körper auf eine bestimmte Temperatur erwärmt und dann in Wasser abgekühlt. Die Temperaturerhöhung, welche das Wasser durch den Körper erfährt, lässt die specifische Wärme des letzteren in folgender Weise bestimmen.

Bezeichnet m die Masse des Körpers in Gramm,
ϑ die Temperatur desselben in dem Momente, in welchem er in das Wasser eingetaucht werden soll,
M die Masse des Wassers in Gramm,
ϑ_0 die Temperatur des Wassers im Momente des Eintauchens,
ϑ_n die Temperatur des Wassers, nachdem eine Ausgleichung der Temperatur des Körpers und des Wassers stattgefunden hat,

o ist, wenn $C_{\vartheta_0, \vartheta_n}$ die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen $\vartheta_0{}^\circ$ nd $\vartheta_n{}^\circ$ und $c_{\vartheta_n, \vartheta}$ die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen $\vartheta_n{}^\circ$ nd ϑ° darstellt:

$$m \cdot c_{\vartheta_n, \vartheta} \cdot (\vartheta - \vartheta_n) = M \cdot C_{\vartheta_0, \vartheta_n} \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0). \tag{1}$$

Die linke Seite vorstehender Gleichung giebt nämlich die Wärmemenge an, elche der Körper bei seiner Abkühlung von ϑ auf ϑ_n an das Wasser abgiebt, e rechte Seite die Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von auf ϑ_n empfängt. Da beide Wärmemengen gleich sind, so besteht die obige leichung. Aus derselben folgt, wenn man $C_{\vartheta_0, \vartheta_n} = 1$ setzt,

$$c_{\vartheta_n, \vartheta} = \frac{M \cdot (\vartheta_n - \vartheta_0)}{m(\vartheta - \vartheta_n)}. \tag{1a}$$

Indem wir ältere Einrichtungen übergehen, mögen im Folgenden die Verchsanordnungen von REGNAULT[1]) und von F. NEUMANN kurz beschrieben

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. 3 sé. 63, pag. 1. 1861.

werden. Die zu untersuchende Substanz wird bei REGNAULT in ein Körbchen von feinem Messingdraht gelegt, das in der Axe einen kleinen Cylinder von Drahtnetz zur Aufnahme des Gefässes eines Thermometers besitzt. Das Körbchen mit Substanz und Thermometer wird in einen Erwärmungsapparat gehängt. Dieser besteht aus drei coaxialen Metallcylindern, von denen der innerste zur Aufnahme der Substanz dient; durch den Zwischenraum der beiden anderen Cylinder strömt Wasserdampf. Der innerste Cylinder wird oben und unten verschlossen und erst nach längerer Zeit, wenn das Thermometer eine constante Temperatur anzeigt, unten wieder geöffnet, um das Körbchen mit der Substanz in das unter den Erhitzungsapparat geschobene Calorimeter einzuführen.

Das Calorimeter, welches mit Wasser gefüllt wird, besteht aus dünnem, polirtem Messingblech; es wird von Seidenfäden oder durch kleine Korkstückchen getragen und ist zum Schutze gegen aussen von einem etwas weiteren Gefäss umgeben. Das Ganze ist auf einem Holzschlitten, mit dessen Hilfe man das Calorimeter schnell in die richtige Lage unter den Erhitzungsapparat bringen kann, befestigt. In dem Calorimeter befindet sich ein feines Thermometer, welches ein langes Gefäss besitzt und seine Stellung während des ganzen Versuches unverändert beibehält. Sobald das Körbchen mit der Substanz in das Calorimeter herabgelassen ist, wird das Calorimeter an seinen früheren Ort zurückgebracht.

An der Gleichung (1a) sind drei Correkturen anzubringen. Es wird nämlich nicht bloss das Wasser, sondern auch das Gefäss, in welchem sich das Wasser befindet, also das Calorimeter, ferner der Rührer, der zur Bewegung des Wassers dient, und endlich das Thermometer erwärmt. Um diese Grössen zu berücksichtigen, bestimmt man deren Wasserwerth, d. h. die Wärmemenge, die zur Temperaturerhöhung um 1° erforderlich ist. Den Wasserwerth des Calorimeters erhält man, wenn man das Gewicht des Calorimeters mit der specifischen Wärme der Substanz (gewöhnlich Messing, dessen specifische Wärme = 0·093 ist) multiplicirt; ganz ebenso erhält man den Wasserwerth des Rührers. Den Wasserwerth des Thermometers kann man in ähnlicher Weise durch Rechnung bestimmen, oder durch einen Versuch, indem man das Thermometer bis zu einer bestimmten Temperatur erwärmt, in Wasser eintaucht und die Temperaturerhöhung des Wassers beobachtet. Bei der Berechnung des Wasserwerthes des Thermometers bestimmt man aus dem zu messenden Volumen des eingetauchten Theiles das Gewicht des Glases, wenn man das Gewicht des Quecksilbers anderweitig kennt. Besteht das Thermometer aus Normalglas, so ist die specifische Wärme 0·1988 und das spec. Gew. 2·585; daraus folgt der Wasserwerth von 1 *ccm* Glas gleich 0·514. Der Wasserwerth von 1 *ccm* Quecksilber ist $0·0333 \times 13·596 = 0·452$. Es genügt daher in den meisten Fällen, das Volumen des eingetauchten Theiles des Thermometers zu bestimmen und für den Wasserwerth von 1 *ccm* das Mittel der obigen Werthe 0·484 einzuführen.

Ferner ist der Wasserwerth des Körbchens, in welchem die Substanz sich befindet, zu berücksichtigen; man erhält denselben, indem man das Gewicht des Körbchens mit der specifischen Wärme der Substanz multiplicirt[1]).

Bezeichnet man den Wasserwerth des Calorimeters, Rührers und Thermometers mit A, den Wasserwerth des Körbchens mit a, so erhält man aus (1a)

[1]) Um eine genauere Bestimmung zu erhalten, siehe REGNAULT (POGG. Ann. 122, pag. 272. 1864); ferner WINKELMANN (WIED. Ann. 49, pag. 407. 1893).

$$c_{\vartheta_n, \theta} = \frac{(M + A)(\vartheta_n - \vartheta_0}{m(\theta - \vartheta_n)} - \frac{a}{m}. \qquad (1b)$$

)ie dritte Correction, welche anzubringen ist, bezieht sich auf den Einfluss Jmgebung. Sobald das Calorimeter eine andere Temperatur besitzt, als 'emperatur der Umgebung, wird ein Wärmeaustausch zwischen beiden statt- ı. Man hat daher an der Endtemperatur ϑ_n, welche direkt beobachtet :, eine Correction von solcher Grösse anzubringen, dass die corrigirte End- ːratur erreicht worden wäre, wenn zwischen Calorimeter und Umgebung ein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

:s ist die eben genannte Correction in doppelter Art bestimmt worden: '. NEUMANN, mitgetheilt von PAPE[1]) und von REGNAULT, mitgetheilt von IDLER[2]).

Vir begnügen uns hier, die letztere mitzutheilen. Man beobachtet bei lben die Temperatur des Calorimeters vor dem Eintauchen des Körpers in ıen Zeitintervallen, etwa von 20 zu 20 Secunden. Während dieser Zeitintervalle die Temperatur des Calorimeters sehr nahe um eine gleiche Grösse sich n. Aus dieser Aenderung wird die Temperatur des Calorimeters im Moment :intauchens, welches 20 Secunden nach der letzten Beobachtung stattfindet hnet. Nach dem Eintauchen beobachtet man wiederum die Temperatur des imeters von 20 zu 20 Secunden, und zwar so lange, bis das Calorimeter in ı Zeitintervall die gleiche Temperaturänderung erfährt, so dass ganz sicher örper die gleiche Temperatur wie das Calorimeter besitzt. Die beobachteten ›eraturen seien folgende:

$t_2 \ldots . t_m$ vor dem Eintauchen;
, $\vartheta_2 \ldots \vartheta_n$ nach dem Eintauchen; ϑ_0 ist die Temperatur des Calorimeters im Moment des Eintauchens;
$_1, T_2 \ldots T_r$ nach Ausgleichung der Temperaturdifferenz zwischen Substanz und Calorimeter;

sei

$$t_0 - t_1 = t_1 - t_2 \ldots . = t_{m-1} - t_m = v$$
$$T_0 - T_1 = T_1 - T_2 \ldots . = T_{r-1} - T_r = v'.$$

)ie Temperatur ϑ_0 ist nicht beobachtet, sondern berechnet durch

$$\vartheta_0 = t_m + \frac{t_m - t_0}{m}.$$

Venn das Calorimeter die Temperatur ϑ_0 besitzt und die Umgebungs- ːratur x ist, so wird die Temperaturänderung, welche das Calorimeter durch Einfluss der Umgebung in einem Zeitintervall erfährt, proportional der enz $(\vartheta_0 - x)$ sein. Während die Temperatur von ϑ_0 auf ϑ_1 steigt, kann mit hinreichender Genauigkeit die Mitteltemperatur des Calorimeters gleich $\frac{\vartheta_1}{}$ setzen, und daher ist die Temperaturänderung des Calorimeters in Folge Imgebung gleich:

$$v_1 = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_1}{2} - x\right),$$

eine zu bestimmende Constante ist.

---

[1]) PAPE, POGG. Ann. 120, pag. 337. 1863.
[2]) PFAUNDLER, POGG. Ann. 129, pag. 102. 1866.

Die Temperaturänderung des Calorimeters während des folgenden Zeitintervalls ist

$$v_2 = a\left(\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2} - x\right)$$

und so fort, bis zum letzten Intervall

$$v_n = a\left(\frac{\vartheta_{n-1} + \vartheta_n}{2} - x\right).$$

Addirt man $v_1, v_2 \ldots v_n$, so erhält man in

$$\Sigma v = a\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 \ldots + \vartheta_{n-1} - n \cdot x\right) \qquad (2)$$

die Correction, welche an ϑ_n anzubringen ist, um den Einfluss der Umgebung zu beseitigen.

Die Grössen a und x ergeben sich in folgender Weise. Die Temperaturänderung des Calorimeters vor dem Eintauchen des Körpers ist ebenfalls proportional der Temperaturdifferenz des Calorimeters und der Umgebung. Setzt man die mittlere Temperatur des Calorimeters

$$\frac{t_0 + t_1 + \ldots + t_m}{1 + m} = \tau,$$

so ist die Temperaturänderung v

$$v = a(\tau - x).$$

Ebenso ergiebt sich aus den letzten Beobachtungen nach dem Ausgleich, wenn

$$\frac{T_0 + T_1 + T_2 \ldots + T_r}{1 + r} = \tau'$$

gesetzt wird

$$v' = a(\tau' - x).$$

Daher ist

$$a = \frac{v' - v}{\tau' - \tau}; \quad -ax = v - \frac{v' - v}{\tau' - \tau} \cdot \tau$$

und damit ist

$$\Sigma v = n \cdot v + \frac{v' - v}{\tau' - \tau}\left(\frac{\vartheta_0 + \vartheta_n}{2} + \vartheta_1 + \vartheta_2 + \ldots + \vartheta_{n-1} - n \cdot \tau\right).$$

Es ist hierbei

$$v = \frac{t_0 - t_m}{m}; \qquad v' = \frac{T_0 - T_r}{r}.$$

Ist deshalb Θ die Temperatur des Körpers in dem Moment, in welchem er in das Calorimeter eingeführt wird, so ist die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen ϑ_n und Θ

$$c_{\vartheta_n, \Theta} = \frac{(M + A)\left[(\vartheta_n + \Sigma v) - \vartheta_0\right]}{m\left[\Theta - (\vartheta_n + \Sigma v)\right]} - \frac{a}{m}. \qquad (1c)$$

Im Folgenden ist ein Beispiel für die Berechnung der Correction Σv angegeben. Die Beobachtung[1]) bezieht sich auf ein Glas von bekannter Zusammensetzung. Die Ablesungen der Calorimetertemperatur geschahen von 20 zu 20 Secunden, nur im Anfang wegen der geringen Aenderungen in dem dreifachen Intervall.

---

1) WINKELMANN, WIED. Ann. 49, pag. 404. 1893.

Temperatur	Secunden	Intervalle	
14·645	0	0	
14·655	60	3	
14·655	120	6	
14·660	180	9	
—	200	10	Moment d. Eintauchens; $\vartheta_0 = 14·662$
15·08	220	11	
17·92	240	12	
18·06	260	13	
18·065	280	14	
18·065	300	15	$\vartheta_n = 18·065$
18·055	320	16	
18·05	340	17	
18·04	360	18	
18·03	380	19	
18·03	400	20	
18·02	420	21.	

In diesem Beispiel ist

$$v = \frac{14·645 - 14·660}{9} = -0·0017$$

$$v' = \frac{18·065 - 18·02}{6} = +0·0075$$

$$\tau = 14·65; \quad \tau' = 18·04; \quad n = 15-10 = 5.$$

Mit diesen Werthen wird $\Sigma v = 0·0245$, und damit

$$\vartheta_n + \Sigma v = 18·065 + 0·0245 = 18·0895.$$

Würde man nicht beim 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n ansetzen, sondern bei einem späteren Intervall, so würde man doch den gleichen Werth für $(\vartheta_n + \Sigma v)$ erhalten, abgesehen von kleinen Beobachtungsfehlern, welche in den späteren Temperaturen vorkommen. Da v' gleich $+ 0·0075$ gefunden ist, so erhält man für diese Temperaturen folgende berechnete Grössen, denen die beobachteten Werthe beigefügt sind.

	Temperatur		
Intervalle	berechnet	beobachtet	Differenz
15	18·065	18·065	± 0
16	18·0575	18·055	— 0·0025
17	18·0500	18·05	± 0
18	18·0425	18·04	— 0·0025
19	18 0350	18·03	— 0·005
20	18·0275	18·03	+ 0·0025
21	18·0200	18·02	± 0.

Die Unterschiede kommen erst in der dritten Decimale zur Geltung und ebenso liefert $(\vartheta_n + \Sigma v)$ immer den gleichen Werth bis auf kleine Grössen der dritten Decimale, wenn man bei einem späteren als dem 15. Intervall die Endtemperatur ϑ_n in die Rechnung einführt. Hierin beruht der Vortheil dieser Methode; es kommt nur darauf an, dass der Endwerth nicht zu früh angenommen wird.

Bei dem Versuche war ferner:

das Gewicht des Glases . . . . $m =$ 107·21 g
„ „ „ Wassers . . . . $M =$ 534·23 „
der Wasserwerth des Calorimeters, Rührers und Thermometers $A =$ 15·13
der Wasserwerth des Körbchens . . . . $a =$ 2·864
die Temperatur des Glases und des Körbchens im Moment des Eintauchens . . . . $\theta =$ 99·24.

Mit diesen Werthen wird die specifische Wärme des Glases in dem Intervall von 18°·09 bis 99°·24 nach Gleichung (1c) gleich

0·1897

bezogen auf Wasser von 14°·66 bis 18°·06 als Einheit.

Die Formel (1c) resp. die Correctionsgrösse Σv enthält eine kleine Ungenauigkeit für den Fall, dass der Wasserwerth des Körpers also $c_{\vartheta_m, \theta} \cdot m$ einen bedeutenden Bruchtheil von $(M + A)$ ausmacht, weil in diesem Falle die Grösse v sich auf einen wesentlich anderen Zustand bezieht als v'. Man bringt dann nach Beendigung des Versuchs das Calorimeter sammt eingetauchtem Körper auf die Anfangstemperatur zurück und beobachtet jetzt die Temperaturänderung für einige Zeitintervalle, um so einen Werth für v zu erhalten, welcher mit v' unmittelbar vergleichbar ist und in die Summenformel für Σv eingeführt wird[1]).

F. NEUMANN[2]) hat einen Heizapparat, der in Fig. 554 abgebildet ist, construirt. Ein abgestumpfter doppelter Kegelmantel aa aus Messingblech umschliesst einen eingeschliffenen, drehbaren, hohlen Kegel bb. Dem letzteren ist ein fast kegelförmiges offenes Messinggefäss cc so eingelöthet, dass es eine nach aussen offene Höhlung bildet. In die Wand vor c ist eine an beiden Seiten offene Röhre dd eingelöthet; eine weitere Röhre ee umschliesst die Röhre dd und schliesst hier gleichzeitig den Raum b nach Aussen ab. Durch die Röhre dd wird das Thermometer f so eingeführt, dass das Gefäss sich in dem Hohlraum cc befindet; das Thermometer wird durch zwei Korke, die den Raum cc nach aussen abschliessen, gehalten. Dreht man den inneren Kegel bb aus der gezeichneten Lage um 180°, so befindet sich die Oeffnung von cc unten, und dieser Stellung der Oeffnung entsprechend ist aus dem äusseren Kegelmantel aa eine Oeffnung mm geschnitten, die etwas grösser ist, als die Oeffnung von cc. Die Oeffnung mm dient dazu, die Substanz in den Raum einzufüllen resp. sie wieder aus dem Raum herauszulassen. Zum Einfüllen wird der äussere Mantel aa aus der gezeichneten Stellung um 180° gedreht. Nach vollendeter Einfüllung wird aa um 180° zurückgedreht und dann durch g Wasserdampf, der cc umspült und durch k in die Atmosphäre tritt, eingeleitet. Ist die Temperatur des Thermometers f constant geworden, so wird das Calorimeter unter die Oeffnung mm gestellt, und der innere Kegel mit dem Handgriff l um 180° gedreht; die er-

(Ph. 554).

[1]) Vergl. PFAUNDLER, WIED. Ann. 11, pag. 237. 1880; auch WÜLLNER, WIED. Ann. 10, pag. 284. 1880.

[2]) Vergl. PAPE, POGG. Ann. 120, pag. 351. 1863.

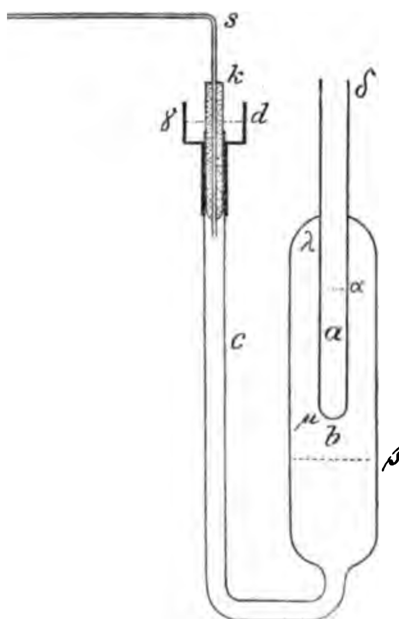
tzte Substanz fällt in das Calorimeter, welches dann weiter beobachtet wird. — er beschriebene Apparat von NEUMANN hat gegenüber dem REGNAULT'schen n Vorzug, dass der Raum, in welchem sich die Substanz befindet, von allen iten von Dampf umspült wird; hierdurch wird erreicht, dass die Substanz hneller die Temperatur des Dampfes annimmt.

Da die Methoden von NEUMANN und von REGNAULT zu jedem einzelnen ersuche längere Zeit in Anspruch nehmen, hat KOPP[1]) ein einfacheres Verhren benutzt, welches zugleich ermöglicht, auch solche Substanzen zu unterchen, welche nicht direkt mit Wasser in Berührung gebracht werden dürfen.

KOPP schliesst die Substanz in ein dünnwandiges Glasröhrchen ein, giesst ne Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme nach, sodass die von den nzelnen Stücken der Substanz freigelassenen Zwischenräume ausgefüllt werden, id verschliesst das Röhrchen mit einem Stöpsel, in welchem sich ein Messingaht befindet. Mit diesem Draht wird das Röhrchen im Stativ fest geklemmt id dann in ein Quecksilberbad so tief eingetaucht, dass das untere Ende des öpsels sich noch unter Quecksilber befindet. Das Quecksilberbad dient zur wärmung des Röhrchens; das Bad wird in ein Glas mit Oel eingetaucht, und tzteres auf einem Sandbad erwärmt. Die Flüssigkeit in dem Röhrchen dient wohl dazu, die Erwärmung der Substanz in dem Quecksilberbade zu behleunigen, als auch später in dem Calorimeter die Abkühlung bis zur Calorimetermperatur schneller vor sich gehen zu lassen. Später hat WÜLLNER das KOPPhe Verfahren vervollkommnet, indem er eine genauere Berücksichtigung des influsses der Umgebungstemperatur auf das Calorimeter einführte[2]).

2) Methode des Eisschmelzens. BUNSEN's Eiscalorimeter[3]).

Das BUNSEN'sche Eiscalorimeter ist in ig. 555 abgebildet. Dasselbe besteht aus inem Probierrohr *a*, welches in ein weiteres lasrohr *b* eingeschmolzen ist. Das letztere at eine Fortsetzung in dem doppeltgeogenen Rohre *c*, welches oben einen eiseren Aufsatz *d* besitzt. Um das Instrument ir den Gebrauch herzurichten, wird zuächst das Rohr *b*, nachdem es umgekehrt nit luftfreien Wasser gefüllt, in der aufechten Stellung bis *b* mit Quecksilber gefüllt. Nachdem das Rohr *c* durch einen uftstrom getrocknet ist, wird auch *c* einchliesslich der oberen Fassung bis γ mit Quecksilber gefüllt. Alsdann wird ein das efäss *a* unten umschliessender Eiscylinder adurch erzeugt, dass man durch den unteen Theil von *a* einen zu- und abfliessenden, tark unter 0° abgekühlten Strom von Alohol treten lässt. Der ganze Apparat wird uletzt in ganz reinen Schnee gesetzt, so



(Ph. 555.)

[1]) KOPP, LIEB. Ann. Supplembd. III, pag. 1 u. 289. 1864 u. 1865.
[2]) WÜLLNER u. BETTENDORFF, POGG. Ann. 133, pag. 293. 1868.
[3]) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 1870.

dass er in seiner ganzen Ausdehnung die Temperatur 0° annimmt und schliesslich wird das Skalenrohr *s* mit dem Kork *k* in das Rohr *k* fest eingesetzt, wodurch das Rohr *s* sich mit Quecksilber theilweise füllt.

Wird in den so vorgerichteten Apparat, bei welchem die zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln von Bunsen genau angegeben sind, ein warmer Körper bei *b* eingeführt, so dient die von dem Körper während der Abkühlung bis 0° abgegebene Wärmemenge dazu, einen Theil des die Röhre *a* umgebenden Eiscylinders zu schmelzen. Hierdurch tritt eine Volumverminderung ein, deren Grösse durch das Zurückgehen des Quecksilbers in dem Scalenrohr *s* genau messbar ist.

Wenn 1 *g* Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt wird, so tritt hierbei eine Volumverminderung von 0·09070 *cbcm* ein. Da nun zur Schmelzung von 1 *g* Eis nach Bunsen 80·025 Wärmeeinheiten verbraucht werden, so wird die Zufuhr von einer Wärmeeinheit in das Eiscalorimeter eine Volumverminderung von

$$\frac{0·0907}{80·025} = 0·00113339 \ cbcm$$

hervorbringen.

Wird daher bei einem Versuche ein Körper von der Masse M und der Temperatur θ in das Calorimeter gebracht und dabei die Volumverminderung V beobachtet, so ist:

$$\frac{V}{0·00113339},$$

die von dem Körper abgegebene Wärmemenge. Die mittlere specifische Wärme $c_{0,\theta}$ des Körpers zwischen 0° und θ ergiebt sich daher aus der Gleichung:

$$M \cdot c_{0,\theta} \cdot \theta = \frac{V}{0·00113339}$$

oder

$$c_{0,\theta} = \frac{V}{M \cdot \theta \cdot 0·00113339}.$$

Das Calorimeter von Bunsen besitzt eine sehr grosse Empfindlichkeit und hat den Vortheil, dass es die Correction bezüglich des Einflusses der Umgebung ganz überflüssig macht. Es beansprucht aber eine grosse Menge vollkommen reinen Schnees, weil nur ein solcher genau den Schmelzpunkt 0° besitzt. Da dieser oft nur sehr schwer zu haben ist, wurde von Schuller und Wartha[1]) folgende Abänderung mit gutem Erfolge eingeführt. Ein Gefäss, hinreichend gross um das Bunsen'sche Calorimeter aufzunehmen, wird mit destillirtem Wasser gefüllt und in eine Kältemischung gesetzt, sodass sich an der inneren Wandung ein Eiscylinder von etwa 20 bis 30 *mm* Dicke bildet. In dies Gefäss wird das Bunsen'sche Calorimeter so gesetzt, dass es die Eisschicht nicht berührt, sondern überall von Wasser umgeben ist, und dann wird das Gefäss mit einem Deckel, der die nothwendigen Oeffnungen für das Calorimeter besitzt, bedeckt. Schliesslich wird das Gefäss in einen weiteren Behälter auf Holzstutzen gesetzt, der Zwischenraum von Gefäss und Behälter mit Eis gefüllt und ebenso der Deckel mit Eis bedeckt. Wenn das letztere nicht vollkommen rein ist, so ist dies von keinem Einfluss auf das Calorimeter; denn so lange in dem Gefässe der Eiscylinder nicht weggeschmolzen ist, wird das Calorimeter von einer Wasser-

---

[1]) Schuller und Wartha, Ber. der chem. Gesellschaft VIII, pag. 1011. (1875); Wied. Ann. 2, pag. 359. 1877. — Vergl. v. Than, Wied. Ann. 13, pag. 84. 1881.

schicht umgeben sein, welche genau 0° besitzt, weil letztere mit dem absolut reinen Eiscylinder in Berührung steht.

Ferner haben SCHULLER und WARTHA das Scalenrohr entfernt und dasselbe durch ein kurzes, nach abwärts gebogenes, mit einer feinen Spitze versehenes Rohr ersetzt, welches in einen kleinen Tiegel mit Quecksilber taucht. Durch die Gewichtsbestimmung des Tiegels vor und nach dem Versuch ergiebt sich die Menge des von dem Calorimeter eingesaugten Quecksilbers. Da eine Wärmeeinheit nach BUNSEN eine Volumveränderung von 0·0013339 *ccm* hervorbringt, so entspricht diese dem Gewicht von:

$$0{\cdot}0013339 \times 13{\cdot}596 = 0{\cdot}015416\, g$$

Quecksilber. Nach späteren Versuchen ist der Werth etwas grösser, nämlich:

nach SCHULLER und WARTHA[1]) 0·015442 *g* Quecksilber
" VELTEN[2]) 0·01547 " "

Nimmt man das Mittel sämmtlicher Werthe, so erhält man pro Wärmeeinheit (mittlere Grammcalorie) 0·01544 *g* Quecksilber. Hierbei ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 gesetzt.

3) Methode des Erkaltens.

Bringt man einen erwärmten Körper in eine kältere Umgebung, so kühlt er sich ab. Die Geschwindigkeit dieser Abkühlung ist durch verschiedene Umstände bedingt; zunächst kommen bestimmte Eigenschaften des Körpers selbst in Betracht, nämlich das Emissionsvermögen E und die specifische Wärme c des Körpers, dann die Oberfläche S und das Gewicht P desselben; ausserdem spielt aber auch die Umgebung des Körpers eine Rolle, nämlich die Wärmeleitungsfähigkeit des Gases und das Absorptionsvermögen der äusseren Hülle. Nimmt man an, dass der Körper zur Zeit o in eine Hülle gebracht werde, deren Temperatur constant auf 0° gehalten wird, und dass ferner die Anfangstemperatur t_0 des Körpers so klein sei, dass das NEWTON'sche Abkühlungsgesetz noch gültig ist, so ist die Temperatur t, die der Körper nach der Zeit z besitzt, durch die Gleichung gegeben:

$$t = t_0 \cdot e^{-\frac{SE}{Pc} \cdot z}. \tag{1}$$

Hat man nun einen zweiten Körper, so wird für diesen die Zeit z' verstreichen, damit seine Temperatur unter den gleichen äusseren Bedingungen ebenfalls von t_0 bis t sinkt. Bezeichnet man bei diesem zweiten Körper die entsprechenden Grössen durch Striche, so hat man:

$$\frac{S \cdot E}{Pc} z = \frac{S' E'}{P' c'} z'. \tag{2}$$

Man verfährt nun so, dass man für alle zu untersuchenden Körper S und E gleich macht, indem man sie nach einander in ein kleines Metallgefäss bringt. Dieses Gefäss wird bei allen Versuchen in die gleiche Hülle, die durch Eis auf 0° gehalten wird, eingesetzt. Das Metallgefäss enthält ein Thermometer, dessen Gefäss von der Substanz (bei festen Körpern in Pulverform) umgeben ist. Aus der obigen Gleichung ergiebt sich, wenn $S = S'$ und $E = E'$ gesetzt wird,

$$\frac{c'}{c} = \frac{P}{P'} \cdot \frac{z'}{z}.$$

1) SCHULLER und WARTHA, WIED. Ann. 2, pag. 368. 1877.
2) VELTEN, WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884.

Hat man die Substanz in ein Gefäss, wie oben angegeben, gebracht, so ist der Wasserwerth dieses Gefässes, welches sich ja gleichfalls abkühlt, zu berücksichtigen. Nennt man den Wasserwerth des Gefässes w, so ist entsprechend der Gleichung (2)

$$\frac{z}{P \cdot c + w} = \frac{z'}{P'c' + w}$$

und daher

$$c' = \left(\frac{z'}{z} Pc + \frac{z' - z}{z} w\right) \frac{1}{P'} \cdot \tag{3}$$

Füllt man in dem ersten Falle Wasser in das Gefäss und setzt $c = 1$, so erhält man nach der Gleichung (3) aus der Beobachtung der Zeit z' die specifische Wärme c'. So einfach hiernach diese Methode erscheint, so ist sie doch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, sobald man an die Genauigkeit der Resultate nur mässige Ansprüche macht. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, dass die Temperaturbestimmung wenigstens bei festen, pulverförmigen Körpern immer ungenau ist. Die einzelnen Theile des Pulvers haben verschiedene Temperaturen, sobald der Abkühlungsprocess begonnen hat, und deshalb ist die angewandte Formel schon nicht mehr strenge richtig. REGNAULT hat in der That gezeigt, dass die Resultate, welche nach der Erkaltungsmethode selbst bei Metallpulvern erhalten wurden, je nach der Stärke, mit der die Pulver zusammengepresst waren, grosse Unterschiede zeigen. Bei Flüssigkeiten lässt sich die Methode eher verwenden, steht aber auch hier, gegenüber der nach den anderen Methoden erreichbaren Genauigkeit, zurück.

4) Methode der Dampfcondensation. Dampfcalorimeter.

J. JOLY[1]) hat die Condensationswärme des Wasserdampfes zur Bestimmung der specifischen Wärme in folgender Weise verwandt. Der zu untersuchende Körper wird mit einem feinen Draht an der einen Seite einer Waage aufgehängt und durch Gewichte an der anderen Seite äquilibrirt. Dann wird die den Körper umgebende Luft von der Temperatur t_1 durch gesättigten Wasserdampf von der höheren Temperatur t_2 ersetzt. Es wird sich jetzt Wasserdampf auf der Oberfläche des Körpers condensiren und zwar so lange, bis seine Temperatur t_2 geworden ist. Die Waage liefert das Gewicht w des condensirten Dampfes. Bezeichnet λ die Condensationswärme bei t_2, p das Gewicht und c die mittlere specifische Wärme des Körpers zwischen t_1 und t_2, so ist:

$$p \cdot c(t_2 - t_1) = w \cdot \lambda$$

oder

$$c = \frac{w\lambda}{p(t_2 - t_1)} \cdot$$

Durch REGNAULT ist die Condensationswärme λ des Wasserdampfes als Function der Temperatur genau bestimmt; für 100° ist sie 536·5.

Damit von dem condensirten Wasser nichts verloren geht, muss die Wägung ausgeführt werden, während der Körper sich im Dampf befindet; hierin liegt eine Schwierigkeit, die sich aber überwinden lässt. JOLY benutzte einen kleinen Bügel von Platindraht, der unten ein kleines Drahtnetz trug, in welches der zu untersuchende Körper gelegt wurde. Um etwa abtropfendes Condensationswasser aufzufangen, hing unter dem Bügel eine kleine Platinschale. Nachdem das Ganze durch einen feinen Platindraht mit der Waage verbunden ist, wird dasselbe

---

[1]) J. JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1887.

von zwei Halbkugeln aus Kupferblech allseitig umgeben. Diese Halbkugeln haben seitlich zwei Oeffnungen, um den Dampf zu- resp. abzuführen. Zum Schutze der Waage gegen Strahlung ist endlich die Kugel von einem Holzkasten eingehüllt. Nachdem die Temperatur des Körpers bestimmt ist, wird die Waage äquilibrirt und dann nach Entfernung des Thermometers der Dampf zugeführt; nach einigen Minuten ist die Condensation vollendet, wie sich daraus ergiebt, dass das Gewicht des condensirten Dampfes sich nicht mehr ändert. JOLY hat eine grössere Zahl von Metallen untersucht und damit die Anwendbarkeit seiner Methode gezeigt; besonders ausgebildet wurde dann diese Methode, als JOLY die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen untersuchte; wir kommen hierauf später zurück.

Bald nach JOLY hat BUNSEN[1]) ein Dampfcalorimeter beschrieben, welches in seiner Einrichtung von dem JOLY'schen besonders dadurch abweicht, dass der Dampf nicht seitlich, sondern von unten zugeführt und oben durch eine besondere Vorrichtung abgesaugt wird. Durch Versuche mit Platin, Glas und Wasser hat BUNSEN gezeigt, dass die Uebereinstimmung der Versuche nicht gegenüber denjenigen zurücksteht, die nach anderen Methoden erhalten wurden.

Da die Condensationswärme des Wassers sehr gross ist, verlangt die Wägung des condensirten Wassers eine grosse Genauigkeit, um genügende Resultate zu erzielen. Bei den BUNSEN'schen Versuchen mit Platin betrug das Gewicht des Platins etwa 35 *g*, und das Gewicht des condensirten Dampfes etwa 0·2 *g*. Bei den Versuchen von JOLY mit Luft war die condensirte Dampfmenge, die durch die Luft allein bedingt war, noch geringer.

R. WIRTZ[2]) hat das Dampfcalorimeter, an dem er noch einige zweckmässige Veränderungen anbringt, benutzt, um die Verdampfungswärme einiger Flüssigkeiten zu bestimmen. A. WINKELMANN.

Specifische Wärme des Wassers.

Die Definition der Wärmeeinheit geht von der Wärmemenge aus, welcher 1 Gramm Wasser zuzuführen ist, um die Temperatur derselben um 1° zu erhöhen. Wäre die specifische Wärme des Wassers von der Temperatur unabhängig, so wäre die obige Definition vollständig. Diese Unabhängigkeit ist aber thatsächlich nicht vorhanden, und deshalb ist es nothwendig, die Definition durch Angabe des Temperaturbereiches zu ergänzen. Gewöhnlich wird die Temperatur 0° als Ausgangspunkt gewählt und auf die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers bei calorimetrischen Versuchen, bei denen das Calorimeterwasser in den meisten Fällen eine Temperatur hat, die zwischen 15° und 20° liegt, keine Rücksicht genommen. Es liegt hierin eine Ungenauigkeit, deren Grösse sich nur beurtheilen lässt, wenn man die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur kennt.

Auf die Erforschung der Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur ist von verschiedenen Forschern eine grosse Mühe verwandt, ohne dass bisher die Frage mit der Genauigkeit gelöst wäre, welche im Interesse der Calorimetrie wünschenswerth erscheint.

Nachdem ältere Versuche[3]) zu dem Resultat geführt hatten, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur abnehme, zeigte F. NEU-

---

[1]) BUNSEN, WIED. Ann. 31, pag. 1. 1887.

[2]) K. WIRTZ, WIED. Ann. 40, pag. 438. 1890.

[3]) Vergl. GEHLER's physik. Wörterbuch.

MANN[1]), dass dies nicht der Fall sei; setzt man die specifische Wärme des Wasse bei 27° gleich 1, so fand NEUMANN die mittlere specifische Wärme zwischen 27 und 100° gleich 1·0127.

1) Versuche von REGNAULT.

REGNAULT[2]) hat in zwei Arbeiten die specifische Wärme des Wassers unte sucht. In der ersten bestimmte er die mittlere specifische Wärme zwischen 15 und 98°, bezogen auf jene zwischen 8 und 15° als Einheit; er fand[3]) 1·0070 und 1·00890, im Mittel daher 1·0080.

Bei der zweiten Methode benutzte REGNAULT eine Einrichtung, welche e gestattete, Wasser über 100° zu verwenden. Ein grosses Calorimeter, welche rund 100 *kg* Wasser enthielt, stand neben einem Wasserkessel, aus dem ein Röhre mit Hahn nahe zum Boden des Calorimeters führte. Wurde der Hah geöffnet, so strömte das erhitzte Wasser, durch den Druck des Dampfes im Kess getrieben, aus einer grossen Zahl kleiner Oeffnungen, die das Ende der Röhr bildeten, in das Calorimeter. Die Mischung des Wassers wurde noch durch ein Rührvorrichtung beschleunigt. Die zugeführte Wassermenge betrug rund 10 *kg* Die Temperatur des erhitzten Wassers lag bei den verschiedenen Versuchen deren 40 angestellt wurden, zwischen 107·7 und 190·36°, nach dem Luftthermo meter gemessen. Die Anfangstemperatur im Calorimeter variirte zwischen 8·27° und 14·07°, die Temperatursteigerung zwischen 8·82° und 15·98°. REGNAULT stellte das Resultat dieser Beobachtungen durch die Formel

$$c_t = 1 + 0\cdot00004\,t + 0\cdot0000009\,t^2$$

dar, in der c_t die wahre specifische Wärme bei t^0 bedeutet. Die mittlere spe cifische Wärm zwischen 0 und t^0 wird daher

$$c_{0,t} = 1 + 0\cdot00002\,t + 0\cdot0000003\,t^2.$$

Die Formel liefert folgende Werthe:

Temperatur nach dem Luftthermometer t	Wahre specifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spec. Wärme zwischen 0 und t^0 $c_{0,t}$	Temperatur nach dem Luftthermometer t	Wahre specifische Wärme bei t^0 c_t	Mittlere spec. Wärme zwischen 0 und t^0 $c_{0,t}$
0	1·0000	—	80	1·0089	1·0035
10	1·0005	1·0002	90	1·0109	1·0042
20	1·0012	1·0005	100	1·0130	1·0050
30	1·0020	1·0009	120	1·0177	1·0067
40	1·0030	1·0013	140	1·0232	1·0087
50	1·0042	1·0017	160	1·0294	1·0109
60	1·0056	1·0023	180	1·0364	1·0133
70	1·0072	1·0030	200	1·0440	1·0160

J. BOSSCHA[4]) hat die Versuche REGNAULT's einer Neuberechnung unterworfen nachdem er an den beobachteten Temperaturen Correcturen angebracht hat, die sich auf die Reduction der Angaben des Quecksilberthermometers auf die des Luftthermometers beziehen. Die BOSSCHA'sche Formel für die wahre specifische Wärme bei t^0 ist

$$c_t = 1 + 0\cdot00022\,t.$$

1) F. NEUMANN, POGG. Ann. 23, pag. 40. 1831.

2) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. II. ser. 73, pag. 35. 1840.

3) REGNAULT, Memoires de l'Academie XXI. pag. 730. 1847.

4) J. BOSSCHA, POGG. Ann. Jubelb. pag. 549. 1874.

Es wird hiernach die specifische Wärme bei 100° gleich 1·022 und bei 200° eich 1·044.

Die REGNAULT'sche Beobachtungsreihe wurde von VELTEN[1]) mit den von EGNAULT selbst gegebenen Daten neu berechnet; hierbei stellte sich heraus, ass die Rechnungsergebnisse REGNAULT's für die mittlere specifische Wärme i einer grossen Zahl von Versuchen durchaus nicht mit den Beobachtungen lbst stimmten. REGNAULT berechnete das Verhältniss der mittleren specifischen ärmen zwischen den Temperaturen T und t_1 einerseits, und t_1 und t_0 andererits, oder

$$\frac{c_{T,\,t_1}}{c_{t_1,\,t_0}}.$$

Hier bedeutet T die Temperatur des erhitzten Wassers, t_1 die End- und t_0 ie Anfangstemperatur des Calorimeters. REGNAULT berechnet für jeden einzelnen er 40 Versuche dieses Verhältniss grösser als 1; dagegen zeigt VELTEN, dass die ichtige Rechnung bei 13 Versuchen zu Werthen führt, die kleiner als 1 sind. So ndet REGNAULT, um nur ein Beispiel anzuführen, beim 40 sten Versuche, bei dem

$$T = 190·36; \quad t_1 = 29·43; \quad t_0 = 13·46$$

ar, für das oben angegebene Verhältniss der specifischen Wärmen

1·01528,

ährend die richtige Rechnung nach VELTEN nur

0·9799

iefert.

Der Unterschied beträgt 3·5%. Da eine Aufklärung über die durch VELTEN achgewiesenen Differenzen nicht gegeben ist, lässt sich die Versuchsreihe REGNAULT's nicht mehr verwerthen, um ein sicheres Urtheil über die Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur zu gewinnen.

2) Versuche verschiedener Beobachter.

Schon vor den VELTEN'schen Berechnungen wurde die Sicherheit der Resultate REGNAULT's durch die Versuche anderer Forscher vermindert. PFAUNDLER und PLATTER[2]) fanden in einer ersten Arbeit eine viel stärkere Aenderung der specifischen Wärme in dem Intervall von 0° bis 10°, als sich nach REGNAULT's Formel ergab. Dieses Resultat erfuhr in einer zweiten Arbeit zwar eine Correction, indessen wurde doch bestätigt, dass die specifische Wärme in der Nähe von 7° wahrscheinlich ein Maximum besitzt.

Auch die Versuche von HIRN[3]) und von JAMIN und AMAURY[4]) lieferten eine stärkere Aenderung der specifischen Wärme mit wachsender Temperatur, als nach REGNAULT's Arbeit zu erwarten war. HIRN verfuhr so, dass er stets die gleiche Wärmemenge zuführte und die Anfangstemperaturen des Calorimeterwassers variirte. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen von HIRN mitgetheilt.

Anfangstemperatur des Calorimeters	Temperaturerhöhung des Calorimeters
0·500	1·203
5·251	1·164
9·750	1·149
14·219	1·139

[1]) VELTEN, POGG. Ann. 21, pag. 45. 1884. Auf diese Arbeit VELTEN's über die specifische Wärm des Wassers werden wir später zurückkommen.

[2]) PFAUNDLER und PLATTER, POGG. Ann. 140, paff. 574; 141, pag. 537. 1870.

[3]) HIRN, C. R. 70, pag. 592 u. 831. 1870.

[4]) JAMIN und AMAURY, C. R. 70, pag. 661. 1870.

Da die Temperaturerhöhung mit wachsender Anfangstemperatur des Calorimeters abnimmt, so folgt daraus, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur zunimmt, und zwar beträchtlich; bei 14·5° ist die specifische um 5·6 % grösser als bei 1°.

JAMIN und AMAURY erwärmten das Wasser durch einen galvanischen Strom und fanden durch vergleichende Versuche, die das Intervall von 0° bis 75° umfassten, dass die specifische Wärme des Wassers eine stetige Zunahme mit der Temperatur zeigte.

Endlich sind noch die Versuche von v. MÜNCHHAUSEN, Fräulein M. STAMO, HENRICHSEN, BAUMGARTEN und GEROSA zu nennen. Stellt man die wahre specifische Wärme durch eine Formel von der Gestalt

$$c_t = 1 + at + bt^2$$

dar, so ergaben sich folgende Resultate bei den einzelnen Beobachtern:

Beobachter	a	b	Bemerkungen
REGNAULT	0·00004	0·0000009	zwischen 8° und 190°
„	0·00022	0	berechnet von BOSSCHA
JAMIN u. AMAURY	0·0011	0·0000012	zwischen 0° und 75°
v. MÜNCHHAUSEN[1])	0·000425	0	„ 20° und 65°
Fräulein STAMO[2])	0·001255	0	„ 15° und 80°
HENRICHEN[3])	0·0003156	0·000004045	„ 0° und 100°
BAUMGAGTNER[4])	0·000307	0	„ 0° und 100°
GEROSA[5])	0·0011	0·000006	„ 5° und 24°.

Um eine Uebersicht über die Resultate zu geben, sind in der folgenden Tabelle die wahren specifischen Wärmen des Wassers bei 20° und 100° mitgetheilt, jene bei 0° gleich 1 gesetzt.

	bei 20°	bei 100°
REGNAULT	1·0012	1·0130
„ berechnet von BOSSCHA .	1·0044	1·0220
JAMIN und AMAURY	1·0225	1·1220
v. MÜNCHHAUSEN	1·0085	1·0425
Fräulein STAMO	1·0251	1·1255
HENRICHSEN	1·0079	1·0720
BAUMGARTNER	1·0061	1·0307
GEROSA	1·0244	—

[1]) v. MÜNCHHAUSEN, WIED. Ann. 1, pag. 592. 1877, mitgetheilt von WÖLLNER, und 10, pag. 284 (1880), wo WÖLLNER eine neue Berechnung der Versuche, die nach der Mischungsmethode angestellt wurden, durchführt.

[2]) M. STAMO (Dissert. Zürich 1877; Beibl. 3, pag. 344. 1879) bediente sich eines Kupfergefässes, welches mit Kupferkörnern gefüllt war und in welches Wasser von bekannter höherer Temperatur gegossen wurde. Es ergab sich aus Versuchen, bei denen das Wasser auf 60° bis 80° erwärmt war, das oben angegebene Resultat. Ferner machte dieselbe Verfasserin Versuche mit zwei Calorimetern, die durch den gleichen elektrischen Strom erwärmt wurden, und erhielt so das Verhältniss der specifischen Wärmen des Wassers für zwei Temperaturen. Diese Versuche lieferten für a einen kleineren Werth, nämlich 0·000849.

[3]) HENRICHSEN (WIED. Ann. 8, pag. 83. 1879) verwendete das BUNSEN'sche Eiscalorimeter zu seinen Versuchen.

[4]) BAUMGARTNER (WIED. Ann. 8, pag. 648. 1879) mitgeteilt von PFAUNDLER; es wurde die Mischungsmethode benutzt.

[5]) GEROSA (Beibl. 6, pag, 222. 1882) benutzte die Mischungsmethode; die oben angegebenen Constanten gelten für das Intervall von 0 bis 2 und von 5·5 bis 24°. In der Nähe von 4,·4° findet sich ein Maximum der specifischen Wärme.

Bei 20° beträgt der Unterschied des grössten und kleinsten Werthes über 2%, bei 100° über 11%.

3) Versuche von ROWLAND.

Eine sehr genaue Untersuchung hat ROWLAND[1]) in Baltimore ausgeführt, als er den Arbeitswerth der Wärmeeinheit von neuem bestimmte. Das Calorimeter hatte einen Wasserwerth von etwa 9 *kg*; die Temperatursteigerung wurde etwa je zwei Minuten beobachtet und betrug in diesem Zeitintervall mehr als 1°. Die Zahlen, die ROWLAND für das gleiche Temperaturintervall als Arbeitswerth der Wärmeeinheit ableitet, zeigten sehr geringe Unterschiede, dagegen nahmen diese Werthe mit wachsender Temperatur des Calorimeters regelmässig bis zu etwa 30° ab.

Im Folgenden sind die Arbeitswerthe der Wärmeeinheit in Kilogrammmetern für 1° C., bezogen auf die Breite von Baltimore, wie sie von ROWLAND bei den Temperaturen t gefunden sind, angegeben.

Temperatur t	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Arbeitswerth	429·8	428·5	427·4	426·4	425·8	425·6
Differenz	1·3	1·1	1·0	0·6	0·2.	

Da die Arbeitswerthe ihrer Natur nach von der Temperatur unabhängig sind, zeigen diese Zahlen, dass die specifische Wärme des Wassers mit wachsender Temperatur bis 30° abnimmt, und zwar in dem gleichen Verhältniss, wie die Arbeitswerthe.

ROWLAND prüfte dieses Resultat durch direkte Versuche nach der Mischungsmethode und bestätigte dasselbe; wir werden auf diese Versuche zurückkommen. Später wurde mit ROWLAND's Apparat die specifische Wärme des Wassers nach der Mischungsmethode von G. A. LIEBIG[2]) mit einem ähnlichen Apparat untersucht; auch diese Versuche werden später Erwähnung finden.

4) Versuche von VELTEN und DIETERICIE.

Im Jahre 1884 theilte VELTEN[3]) eine grosse Versuchsreihe über die specifische Wärme des Wassers mit. Die Versuche wurden nach der Mischungsmethode und mit dem BUNSEN'schen Eiscalorimeter angestellt. Bei der Mischungsmethode variirte die Anfangstemperatur des kalten Wassers zwischen 4·74 und 15·97, die Temperatur des warmen Wassers zwischen 41·1 und 99·6. Die sämmtlichen Versuche von VELTEN lieferten das Resultat, dass die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 25 und 100° kleiner ist, als diejenige zwischen 16 und 25°; es ergab sich nämlich aus drei verschiedenen Beobachtungsreihen:

$$\frac{c\,(26\cdot8 \text{ bis } 97\cdot4)}{c\,(16\cdot54 \text{ bis } 16\cdot56)} = 0\cdot9924$$

und bei nicht viel verschiedenen Temperaturgrenzen

$$0\cdot9888 \text{ und } 0\cdot9941.$$

Die Versuche mit dem Eiscalorimeter bestätigten die Resultate jener nach der Mischungsmethode; im Speciellen folgerte VELTEN aus den Versuchen:

a) Zwischen 0 und 7·31° ist die mittlere specifische Wärme die grösste, die überhaupt zwischen 0 und 100° vorkommt.

---

[1]) ROWLAND, Proc. of the Amer. Acad. of arts and sc., pag. 75. 1879.

[2]) G. A. LIEBIG, Sill. J. 26, pag. 57. 1883.

[3]) VELTEN, WIED. Ann. 21, pag. 31. 1884. Vergl. Eine Besprechung dieser Versuche und derjenigen früherer Forscher durch A. v. OETTINGER, Mèm. de l'Acad. de St. Petersbourg VII. ser. 32, pag. 34. 1885.

b) Zwischen 7·31° und 10·87° ist dieselbe um mehr als 3·3 % kleiner, dann steigt die specifische Wärme und erreicht zwischen 14° und 27° ein Maximum. Die von VELTEN angegebene Formel, welche ausser seinen eigenen Versuchen auch die von einigen andern Beobachtern verwerthet, ist folgende

$$c_t = 1 - 0{\cdot}0_2 146255\, t + 0{\cdot}0_4 23798\, t^2 - 0{\cdot}0_6 10716\, t^3.$$

Hiernach wird die specifische Wärme bei 100° gleich 0.9846 und die mittlere zwischen 0 und 100° gleich 0·9794, beide Werthe bezogen auf 1·0000 bei 0°.

DIETERICI[1]) hat eine Bestimmung des mechanischen Aequivalents der Wärme auf elektrischem Wege ausgeführt und durch die Vergleichung mit den ROWLAND'schen Werthen einen Zahlenwerth für die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gefunden. Als Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit fand DIETERICI im absoluten Maassystem (*gr, cm, sec.*)

$$424{\cdot}36 \times 10^5.$$

Dieser Zahl liegen folgende Constanten zu Grunde: a) 1 *g* Wasser von 100° vermag bei seiner Abkühlung auf 0° soviel Eis von 0° in Wasser von 0° zu verwandeln, dass die entstehende Volumdifferenz gleich dem Volumen von 1·544 *g* Quecksilber von 0° ist; das specifische Gewicht des Quecksilbers bei 0° ist 13·596; b) ein elektrischer Strom von 1 Ampère schlägt in einer *sec* 0·0011183 *g* Silber nieder c) der Widerstand eines Ohm ist gleich dem einer Quecksilbersäule von 1 *qmm* Querschnitt und 106 *cm* Länge bei 0°. Diese Constanten sind alle genügend sicher gestellt, bis auf die letzte: Nach übereinstimmenden neueren Versuchen entspricht 1 Ohm einer grösseren Länge als 106 *cm* Quecksilber; begnügt man sich mit einer Decimale, so hat man 106·3 *cm* einzusetzen. Hiermit wird der von DIETERICI gefundene Werth des Aequivalents

$$424{\cdot}36 \times \frac{106}{106{\cdot}3}\, 10^5 = 423{\cdot}2 \cdot 10^5 = J_{0\cdot100},$$

Der Index (0·100) ist hinzugefügt, um die zu Grunde gelegte Wärmeeinheit anzudeuten; die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100 ist gleich 1 gesetzt.

Um das vorstehende Resultat mit den ROWLAND'schen Werthen zu vergleichen, sind die letzteren ebenfalls in absoluten Einheiten auszudrücken. Die Beschleunigung *g* in Baltimore ist gleich 9·8005 *m*, und daher sind die Werthe ROWLAND's, welche in Kilogrammetern angegeben sind, mit

$$9{\cdot}8005 \cdot 10^4$$

zu multipliciren, um sie in absoluten Einheiten (*gr, cm, sec*) zu erhalten. Dies liefert für 15°

$$427{\cdot}4 \cdot 9{\cdot}8005 \cdot 10^4 = 418{\cdot}9 \cdot 10^5 = J_{15}.$$

Es folgt also für das Verhältniss der specifischen Wärmen (mittlere zwischen 0 und 100°, und bei 15°)

$$\frac{c_{0\cdot100}}{c_{15}} = \frac{423{\cdot}2}{418{\cdot}9} = 1{\cdot}0106.$$

Die absoluten Werthe ROWLAND's für die pag. 235 angegebenen Temperaturen sind:

Temperaturen t	5	10	15	20	25	30
Arbeitswerthe $\times 10^{-5}$	421·2	420·0	418·9	417·9	417·3	417·0

DIETERICI hat aus den Beobachtungen ROWLAND's über das mechanische Aequivalent der Wärme und aus seinen eignen die specifische Wärme des Wassers berechnet und dabei die Voraussetzung gemacht, dass die specifische Wärme des Wassers sich zwischen 5° und 0° in derselben Weise linear mit der

---

[1]) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 417. 1888.

Temperatur ändert, wie nach ROWLAND's Beobachtungen zwischen[1]) 5° und 10°, und dass ferner zwischen 30° und 100° die specifische Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Die so gewonnenen Werthe DIETERICI's sind die folgenden:

Temp.	Spec. Wärme	Temp.	Spec. Wärme	Temp.	Spec. Wärme
0	1·0000	40	0·9934	80	1·0182
10	0·9943	50	0·9995	90	1·0244
20	0·9893	60	1·0057	100	1·0306
30	0·9872	70	1·0120		

Die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 100° wird

$$c_{0\cdot 100} = 1\cdot 0045.$$

Die Berechnung ist so geführt, dass die Quotienten aus den Aequivalentwerthen und den entsprechenden specifischen Wärmen constant werden. Es ist also nach ROWLAND's Werthen (in absoluten Einheiten)

$$\frac{420\cdot 0}{0\cdot 9943} = \frac{417\cdot 9}{0\cdot 9893} = \frac{417\cdot 0}{0\cdot 9872} = 422\cdot 38,$$

ferner nach DIETERICI

$$\frac{424\cdot 36}{1\cdot 0045} = 422\cdot 32.$$

Die von DIETERICI berechneten Werthe der specifischen Wärme stimmen mit den Mischungsversuchen von v. MÜNCHHAUSEN und VELTEN bis zu 65° genügend überein, dagegen zeigen sich in höheren Temperaturen bedeutende Abweichungen. Diesem Ergebniss steht aber gegenüber, dass die Resultate von HENRICHSEN in den höheren Temperaturen entgegengesetzte Abweichungen zeigen, wie die VELTEN'schen Versuche.

5) Versuche von BARTOLI und STRACCIATI.

In der neuesten Zeit wurden sehr ausgedehnte Versuche von BARTOLI und STRACCIATI[2]) mitgetheilt. Sie benutzten die Mischungsmethode und zwar in dreifach verschiedener Weise; a) Metallkugeln (5 verschiedene Metalle) wurden auf 100° erhitzt und in das Wasser des Calorimeters gebracht; b) Wasser von 0° wurde mit dem Wasser des Calorimeters gemischt; c) Wasser verschiedener Temperaturen wurde mit dem Wasser des Calorimeters gemischt. Das Wasser des Calorimeters variirte zwischen 150 und 8000 *g*, das Gewicht der Metallkugeln zwischen 118 und 2830 *g*. Die benutzten 27 Thermometer wurden mit dem Gasthermometer verglichen und alle Correctionen genau ermittelt, insbesondere war auch auf die Correction für etwaige Verschiebung des Nullpunkte-Rücksicht genommen. Die Versuche, deren Zahl über 2000 war, lieferten die specifische Wärme zwischen 0° und 31° C. Setzt man die specifische Wärme des Wassers bei 15° gleich 1, so sind die specifischen Wärmen bei der

Temperatur t	0	5	10	15	20	25	30
Specifische Wärme	1·0066	1·0038	1·0015	1·0000	0·9995	1·0000	1·0019

Diese Werthe zeigen eine Abnahme bis 20° und dann wieder eine schwache Zunahme. Die Differenz zwischen der specifischen Wärme bei 0° und dem Minimum bei 20° ist 0·0071, während nach den obigen Zahlen von DIETERICI die Differenz von 0° und dem Minimum bei 30° gleich 0·0128 ist.

[1]) In der Arbeit DIETERICI's steht pag. 440 zwischen 5 und 30°, anstatt zwischen 5 und 10°; Herr DIETERICI hatte die Güte, den Referenten hierauf aufmerksam zu machen.

[2]) BARTOLI und STRACCIATI, Nouv. Cim. (3) 32, pag. 19, 97, 215. 1892; Beibl. 17, pag. 638. 1893.

Eine Vergleichung der vorliegenden Beobachtungen macht es in h Maasse wahrscheinlich, dass die specifische Wärme des Wassers von 0° a zur Temperatur von 20° bis 30° abnimmt. Aus den Beobachtungen DIETERICI und den Beobachtungen von ROWLAND folgt dann weiter, das mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° grösser ist, als bei Temperatur zwischen 5° und 30°. Diese Beobachtungen, welche den Ar werth der Wärmeeinheit bestimmen, dürften in der That die sichersten Resu über die Veränderung der specifischen Wärme liefern.

6) Neue Formel für die specifische Wärme des Wassers.

Im Folgenden ist eine Formel angegeben, welche diesen Bemerku Rechnung trägt. Die Differenz zwischen der specifischen Wärme bei 0° dem Minimum ist gleich 0·0102 gesetzt; dies entspricht fast genau dem h von BARTOLI und STRACCIATI einerseits und von DIETERICI andererseits; d Mittel ist 0·0100. Ferner ist die Veränderung der specifischen Wärme mit Temperatur so bestimmt, dass der Mittelwerth des Wärmeäquivalents aus ROWLAND'schen Beobachtungen gleich wird dem von DIETERICI bestimmten Wä äquivalent.

Die Formel ist folgende:

$$c_t = 1 - 0{\cdot}0006684\,t + 0{\cdot}00001092\,t^2.$$

Die Formel liefert ein Minimum bei 30°·6.

Aus den Beobachtungen über das Wärmeäquivalent, ausgedrückt in absol Einheiten, ergiebt sich:

Temp. t	Aequivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spec. Wärme c	$\frac{J}{c} \cdot 10^{-5}$	Temp. t	Aequivalent $J \cdot 10^{-5}$	Spec. Wärme c	$\frac{J}{c} \cdot 10^{-5}$
5	421·2	0·9969	422·5	25	417·3	0·9901	421·5
10	420·0	0·9944	422·4	30	417·0	0·9898	421·3
15	418·9	0·9924	422·1	35	517·3	0·9900	421·5
20	417·9	0·9910	421·7				

Das Mittel der Werthe

$$\frac{J}{c} \cdot 10^{-5} = 421{\cdot}9.$$

Die Maximaldifferenz dieses Mittelwerthes gegenüber den Einzelwe ist 0·148.

Corrigirt man, wie oben geschehen, den Werth von DIETERICI, indem für 1 Ohm 106·3 *cm* statt 106·0 *cm* Quecksilber setzt, so erhält man:

$$J_{0\cdot100} \times 10^{-5} = 423{\cdot}2.$$

Nach der obigen Formel ist die mittlere specifische Wärme zwische und 100°

$$c_{0\cdot100} = 1{\cdot}0030$$

und hiermit wird:

$$\frac{J_{0\cdot100} \times 10^{-5}}{c_{0\cdot100}} = 421{\cdot}9,$$

also identisch mit dem aus ROWLAND's Beobachtungen sich ergebenden M werth.

Eine Vergleichung der nach der Formel berechneten Werthe mit den B achtungen ROWLAND's und LIEBIG's, die aus Mischungsversuchen abgeleitet giebt die folgende Tabelle. Den drei Temperaturen t_1, t_2, t_3 entspreche

tleren specifischen Wärmen $c_{1\cdot 2}$ und $c_{2\cdot 3}$. Das Verhältniss dieser Grössen ist bachtet und berechnet.

Rowland's Beobachtungen[1]						Liebig's Beobachtungen[2]						
t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot 2})/(c_{2\cdot 3})$ beob.	ber.	Differenz	No.	t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot 2})/(c_{2\cdot 3})$ beob.	ber.	Differenz
0	18	27	1·0025	1·0046	— 0·0019	1	0	14	17	1·0030	1·0038	— 0·0008
0	21	34	1·0062	1·0046	+ 0·0016	2	0	17	22	1·0015	1·0032	— 0·0027
0	17	29	1·0024	1·0048	— 0·0024	3	0	19	30	1·0057	1·0047	+ 0·0010
0	18	30	1·0067	1·0048	+ 0·0019	4	0	20	31	1·0051	1·0046	+ 0·0005
0	16	24	1·0010	1·0044	— 0·0034	5	0	21	28	1·0032	1·0043	— 0·0011
0	17	25	1·0027	1·0045	— 0·0018	6	0	23	30	1·0043	1·0042	+ 0·0001
0	21	28	1·0045	1·0043	+ 0·0002	7	0	24	29	1·0045	1·0042	+ 0·0003
20	24	29	0·9983	1·0006	— 0·0023	8	20	24	29	0·9980	1·0006	— 0·0026
21	29	38	0·9954	1·0003	— 0·0057	9	21	24	31	0·9989	1·0006	— 0·0017
						10	25	27	31	0·9995	1·0002	— 0·0007

Die Differenz in der ersten Reihe erreicht ein Mal 0·57%; in der zweiten he (von Liebig) ist die Maximaldifferenz nur 0·27%. Die Uebereinstimmung also eine sehr gute.

Eine Vergleichung mit den Beobachtungen von Bartoli und Stracciati bt folgende Tabelle:

mperatur	0°	5	10	15	20	25	30
ec. Wärme beob. .	1·0000	0·9972	0·9949	0·9934	0·9929	0·9934	0.9953
„ ber. .	1·0000	0·9969	0·9944	0·9924	0·9910	0·9901	0·9898
ferenz		0·0003	0·0005	0·0010	0·0019	0·0033	0·0055

Vergleicht man die mittlere specifische Wärme zwischen 100° und 15 bis ° mit jener in tieferen Temperaturen, so zeigen die Resultate verschiedener bachter unter sich und daher auch mit der Formel sehr bedeutende Unteriede. Die folgende Tabelle giebt eine Zusammenstellung.

Beobachter	t_1	t_2	t_3	$(c_{1\cdot 2})/(c_{2\cdot 3})$ beob.	ber.	Differenz
Regnault[3]	97·6	14·9	8	1·0071	1·0092	— 0·0021
„	98·1	16·4	8	1·0089	1·0100	— 0·0011
Baumgarten	98·16	14·51	1·36	1·0185	1·0078	+ 0·0107
„	98·15	22·30	12·10	1·0115	1·0132	— 0·0017
Rowland	100	28	18	1·0024	1·0162	— 0·0138
Velten[4]	99·6	21·96	15·64	0·9941	1·0139	— 0·0198
„	98·68	0	18·36	0·9845	1·0078	— 0·0183
Henrichsen[5]	98·72	0	24·91	1·0267	1·0086	+ 0·0181

Die Regnault'schen Beobachtungen stimmen fast vollkommen mit der rmel überein. Da die Differenz gegenüber den Baumgartner'schen Werthen das ichen wechselt, ist auch hier die Uebereinstimmung ausreichend. Dagegen ben die Werthe von Rowland und Velten starke negative Differenzen, denen

[1]) Rowland, l. c.

[2]) Liebig, l. c.

[3]) Regnault, die Resultate aus der ersten Arbeit, vergl. pag. 332 ds. Hdb.

[4]) Velten, l. c. der erste Werth ist aus Mischungsversuchen, der zweite mit dem Eislorimeter bestimmt.

[5]) Henrichsen, l. c.

aber ein positiver Werth von HENRICHSEN, wie schon DIETERICI hervorhebt, gegenübersteht. Unter diesen Verhältnissen wird man der DIETERICI'schen Beobachtung des Wärmeäquivalents, die durch die Formel dargestellt wird, das grösste Gewicht beizulegen berechtigt sein und dann wird die Formel die zur Zeit sichersten Werthe der specifischen Wärme des Wassers darstellen. Diese Werthe sind bei einigen Temperaturen die folgenden:

Specifische Wärme des Wassers nach der Formel, pag. 338.

Temp. t	Specifische Wärme bei t^0	Specifische Wärme mittlere zwischen 0° u. t^0	Temp. t	Specifische Wärme bei t^0	Specifische Wärme mittlere zwischen 0° u. t^0
0	1·0000		40	0·9907	0·9925
10	0·9944	0·9970	50	0.9939	0·9924
15	0·9924		60	0·9992	0·9931
20	0·9910	0·9948	70	1·0067	0·9944
25	0·9901		80	1·0164	0·9966
30	0·9898	0·9933	90	1·0283	0·9994
			100	1·0424	1.0030

Es ist mehrfach darauf hingewiesen, dass die Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 *g* Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, nicht scharf bestimmt ist und überhaupt nicht scharf bestimmbar sei. Deshalb ist vorgeschlagen, den hundertsten Theil der Wärmemenge, welche 1 *g* Wasser bei seiner Abkühlung von 100° auf 0° abgiebt und die durch das BUNSEN'sche Eiscalorimeter scharf bestimmt werden kann, als Wärmeeinheit zu definiren. Diese Definition kommt darauf hinaus, die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° gleich 1 zu setzen[1]. Nimmt man diese Definition an, so sind sämmtliche in der obigen Tabelle angegebenen Werthe durch 1·0030 zu dividiren, oder die obigen Werthe werden um 0·3 $\frac{0}{0}$ kleiner. — Die meisten Versuche über die specifischen Wärmen der verschiedenen Körper sind mit dem Calorimeter, das eine Temperatur von 15° bis 20° hatte, ausgeführt und dabei ist die specifische Wärme des Wassers in diesem Temperaturintervall gleich 1 gesetzt. Hält man die alte Definition der Wärmeeinheit (mittlere zwischen 0° und 1°) fest, so ist die specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 20° um 0·8 bis 0·9 $\frac{0}{0}$ kleiner als 1; bei der neuen Definition der Wärmeeinheit (mittlere zwischen 0° und 100°) ist die specifische Wärme des Wassers zwischen 15° und 20° um 1·1 bis 1·2 $\frac{0}{0}$ kleiner als 1. In jedem Falle ist es zweckmässig, bei den Beobachtungen die Temperaturgrenzen des Calorimeters anzugeben. A. WINKELMANN.

Specifische Wärme der festen Körper.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

Die specifische Wärme der festen Körper wächst mit wachsender Temperatur aber für die verschiedenen Köıper in sehr verschiedenem Maasse.

Von älteren Versuchen seien die Resultate von DULONG und PETIT[2]) erwähnt die die mittlere specifische Wärme zwischen 0 und 100°, resp. zwischen 0 unc 300° bestimmten.

[1]) Die so definirte Einheit ist zuerst von BUNSEN angewandt. POGG. Ann. 141, pag. 1. 187c

[2]) DULONG und PETIT, Ann. de chim. et de phys. 7, pag. 113. 1818.

Mittlere specifische Wärme	Eisen	Zink	Antimon	Silber	Kupfer	Platin	Glas
c_{0-100}	0·1098	0·0927	0·0507	0·0557	0·0949	0·0335	0·177
c_{0-300}	0·1218	0·1015	0·0549	0·0611	0·1013	0·0355	0·190
$\frac{c_{0-300} - c_{0-100}}{c_{0-100}}$	0·109	0·095	0·075	0·097	0·068	0·059	0·153

Byström[1]) hat für eine Reihe von Metallen die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ermittelt.

Specifische Wärme bei der Temperatur t^0.

t	Roheisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Reines Eisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Silber	Zuwachs in Procenten von 0°	Platin	Zuwachs in Procenten von 0°
0°	0·12768	—	0·11164	—	0·05698	—	0·03239	—
50°	0·12830	0·40	0·11237	0·62	0·05715	0·30	0·03248	0·23
100°	0·12954	1·46	0·11380	1·86	0·05749	0·89	0·03268	0·86
150°	0·13140	2·92	0·11590	3·66	0·05800	1·79	0·03295	1·33
200°	0·13388	4·86	0·11882	6·17	0·05868	2·98	0·03333	2·90
250°	0·13698	7·29	0·12241	9·26	0·05953	4·47	0·03380	4·35
300°	0·14070	10·18	1·12672	12·95	0·06055	6·26	0·03475	7·28

Wie die Zahlen zeigen, wächst die specifische Wärme für das gleiche Temperaturintervall um so mehr, je höher die Anfangstemperatur ist.

Von Violle[2]) wurde die specifische Wärme des Platins bis zu 1177° untersucht und zwar nach der Mischungsmethode. Es fand sich, dass die specifische Wärme sich darstellen lässt durch

$$c_t = 0·0317 + 0·000012\,t.$$

Hiernach ist die specifische Wärme des Platins

bei	0°	100°	500°	1000°	1200°
	0·0317	0·0329	0·0377	0·0437	0·0461.

Der gleiche Autor hat später die specifische Wärme anderer Metalle bis zu hohen Temperaturen verfolgt. Beim Iridium wurde festgestellt[3]), dass die gleiche Formel wie für das Platin gilt; die Untersuchung wurde beim Iridium bis 1400° geführt.

Für andere Metalle wurden folgende Resultate gefunden:

Palladium[4]) $c_t = 0·05820 + 0·00002\,t$ bis 1265° untersucht.

Das Gold[5]) lieferte die specifische Wärme $c_{0\,100} = 0·0324$; $c_{0\,600}$ fast ebenso gross;

$$c_{0-900} = 0·0345$$
$$c_{0-1020} = 0·0352.$$

[1]) Byström, Oefvers. K. Vet. Ak. Forhandl. Stockholm 17, pag. 307. 1860.
[2]) Violle, Compt. rend. 85, pag. 543. 1877.
[3]) Violle, Compt. rend. 89, pag. 702. 1879.
[4]) Violle, Compt. rend. 87, pag. 981. 1878.
[5]) Violle, Compt. rend. 89, pag. 702. 1879.

Die specifische Wärme c_t verschiedener Metalle wird in verschiedenen Temperaturintervallen nach den Versuchen von PIONCHON[1]) durch folgende Formeln dargestellt:

Silber	von	0°	bis 907°	$c_t = 0{\cdot}05758 + 0{\cdot}0_5 88t + 0{\cdot}0_7 18t^2$
„	„	907°	„ 1100	$c_t = 0{\cdot}0748$
Zinn	„	232°·7	„ 1100	$c_t = 0{\cdot}061293 + 0{\cdot}0_4 209482t + 0{\cdot}0_7 310344t^2$
Eisen, weich	„	0	„ 660	$c_t = 0{\cdot}11012 + 0{\cdot}0_4 506333t + 0{\cdot}0_6 163998t^2$
„	„	660	„ 720	$c_t = 0{\cdot}57803 - 0{\cdot}00287196t + 0{\cdot}0_5 3585t^2$
„	„	720	„ 1000	$c_t = 0{\cdot}218$
„	„	1050	„ 1200	$c_t = 0{\cdot}19887$
Nickel	„	0	„ 230	$c_t = 0{\cdot}10836 + 0{\cdot}0_4 4466t$
„	„	230	„ 400	$c_t = 0{\cdot}183493 - 0{\cdot}0_3 564t + 0{\cdot}0_5 1399998t^2$
„	„	400	„ 1150	$c_t = 0{\cdot}099 + 0{\cdot}0_4 675t$
Kobalt	„	0	„ 890	$c_t = 0{\cdot}10584 + 0{\cdot}0_4 457334t + 0{\cdot}0_7 658281t^2$
„	„	890	„ 1150	$c_t = 0{\cdot}124 + 0{\cdot}0_4 8t.$

Aus diesen Formeln sind zur Vergleichung der Metalle die specifischen Wärmen bei 0°, 100° und 500° berechnet.

Specifische Wärme	Silber	Zuwachs in Procenten von 0°	Eisen	Zuwachs in Procenten von 0°	Nickel	Zuwachs in Procenten von 0°	Kobalt	Zuwachs in Procenten von 0°
0°	0·05758	—	0·11012	—	0·10836	—	0·10584	—
100°	0·05864	1·9	0·11682	6·1	0·11283	4·1	0·11107	5·0
500°	0·06648	15·5	0·17623	60·0	0·13275	22·5	0·14616	38·1

Das Eisen zeigt also mit wachsender Temperatur den grössten Zuwachs der specifischen Wärme. Zwischen 660° und 720° scheint bei diesem Metall eine Zustandsänderung vor sich zu gehen, da bei 700° die specifische Wärme 0·3232 beträchtlich grösser ist als von 720° an; es ist bemerkenswerth, dass das Eisen in der Nähe von 700° die Eigenschaft verliert, magnetisch zu werden. Auch Nickel und Kobalt zeigen entsprechende Eigenthümlichkeiten; Nickel zwischen 230° und 400° und Kobalt bei 900°.

Auch die specifische Wärme des Quarzes hat PIONCHON[2]) bis 1200° verfolgt Zwischen 0° und 400° ergiebt sich

$$c_t = 0{\cdot}1737 + 0{\cdot}0_3 394t - 0{\cdot}0_7 27t^2.$$

Von 400° bis 1200° fand sich die specifische Wärme constant und zwar gleich 0·305.

SPRING[3]) hat eine grössere Untersuchung der Legirungen von Blei und Zinn ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Legirungen sich in Bezug auf die specifischen Wärmen wie Gemenge verhalten oder nicht. Es wurde die Zunahme der Gesammtwärme Q' bestimmt, welche je 100 g der Legirung erhalten, wenn die Bestandtheile einzeln von 100° bis 360° erwärmt würden. Ferner wurde die Zunahme der Gesammtwärme Q bestimmt, welche je 100 g der Legirung bei der gleichen Temperaturerhöhung empfangen. In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt.

---

[1]) PIONCHON, Compt. rend. 102, pag. 1122. 1886.

[2]) PIONCHON, Compt. rend. 106, pag. 1344. 1888.

[3]) SPRING, Bull. Ac. Belg. (3) 11, pag. 355. 1886.

Legirung	Zunahme der Gesammtwärme der in der Legirung enthaltenen Pb	Sn	Summe Q'	Q	$Q - Q'$
PbSn . . .	974·52	1155·31	2129·83	2530·00	400·17
Pb_2Sn . . .	1192·56	702·54	1895·10	2323·00	427·90
Pb_3Sn . . .	1285·90	507·81	1793·71	2176·34	382·63
Pb_4Sn . . .	1339·45	396·45	1735·90	2006·15	270·25
Pb_5Sn . . .	1373·57	325·50	1699·07	1930·06	230·99
Pb_6Sn . . .	1397·28	276·18	1673·46	1910·91	237·45
$PbSn_2$ . . .	714·86	1695·26	2410·12	2854·23	444·11
$PbSn_3$ . . .	564·60	2007·71	2572·31	3092·00	519·69
$PbSn_4$ . . .	466·37	2211·98	2678·35	3285·03	606·68
$PbSn_5$ . . .	397·52	2355·17	2752·09	3440·00	687·31
$PbSn_6$ . . .	346·10	2462·07	2808·17	3318·70	510·51

Da $Q > Q'$, so folgt, dass die in jeder Legirung enthaltene Gesammtwärme grösser ist, als die Summe der Gesammtwärmen der Bestandtheile. Untersucht man die specifische Wärme hinreichend weit oberhalb des Schmelzpunktes, so findet man nach SPRING, dass die specifische Wärme der Legirung sehr nahe mit der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile übereinstimmt. Das gleiche Resultat findet man nach REGNAULT bei den Legirungen, wenn die specifische Wärme hinreichend weit unterhalb des Schmelzpunktes untersucht wird. Die oben angegebene Differenz ist also durch den Schmelzungsvorgang bedingt. SPRING schliesst deshalb, dass beim Uebergang der Legirung aus dem festen in den flüssigen Zustand zur molekularen Umlagerung eine Arbeit geleistet wird, deren Ueberschuss über die mittlere Schmelzwärme der Metalle durch die oben angegebene Differenz ($Q - Q'$) dargestellt wird.

Ausserordentlich stark ist, wie H. F. WEBER[1]) nachgewiesen hat, das Wachsthum der specifischen Wärmen von Bor, Silicium und Kohlenstoff mit steigender Temperatur. WEBER wurde zu diesen Versuchen durch die Verschiedenheit veranlasst, welche die Resultate früherer Beobachtungen unter einander zeigten, und durch die grosse Abweichung, welche die genannten Elemente gegenüber dem DULONG-PETIT'schen Gesetze darstellten. Wir werden später darauf zurückkommen. Bis zur Temperatur von 300° benutzte WEBER das BUNSEN'sche Eiscalorimeter und bestimmte die Temperatur durch das Luftthermometer. In höheren Temperaturen benutzte WEBER die Mischungsmethode, indem er gleichzeitig mit zwei Calorimetern arbeitete; ein Stück Platin und die zu untersuchende Substanz wurden in einem Ofen auf die gleiche, zunächt unbekannte, Temperatur erhitzt und dann einzeln in die beiden Calorimeter gebracht. Ist die specifische Wärme des Platin als Function der Temperatur bekannt[2]), so ergiebt der Versuch mit Platin die Temperatur der erhitzten Substanz, welche in das zweite Calorimeter eingeführt wurde. Die folgende Tabelle giebt die Resultate WEBER's wieder.

---

[1]) H. F. WEBER, POGG. Ann. 154, pag. 367. 1875.

[2]) WEBER benutzt die von POUILLET (Compt. rend. 3, pag. 782. 1836) ermittelte Abhängigkeit der specifischen Wärme des Platins von der Temperatur nach der Formel, welche die mittlere specifische Wärme zwischen t_2 und t_1 liefert:

$$c_{t_2, t_1} = 0{\cdot}03237 + 0{\cdot}000041\,(t_2 + t_1).$$

Bor			Silicium		
Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°	Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°
— 39·6	0·1965	—	— 39·8	0·1360	—
+ 26·6	0·2382	0·000706	+ 21·6	0·1697	0·000550
76·7	0·2737	0·000708	57·1	0·1833	0·000386
125·8	0·3069	0·000676	86·0	0·1901	0 000235
177·2	0·3378	0·000601	128·7	0·1964	0·000148
233·2	0·3663	0·000508	184·3	0·2011	0·000085
			232·4	0·2029	0·000078

Kohlenstoff (Diamant)			Kohlenstoff (Graphit)		
Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°	Temperatur	Specifische Wärme	Zuwachs der specifischen Wärme pro 1°
— 50·5	0·0635	—	— 50·3	0·1138	—
— 10·6	0·0955	0·000802	— 10·7	0·1437	0·000749
+ 10·7	0·1128	0·000812	+ 10·8	0·1604	0·000777
33·4	0·1318	0·000837	61·3	0·1990	0·000764
58·3	0·1532	0·000859	138·5	0·2542	0·000715
85·5	0·1765	0·000856	201·6	0·2966	0·000672
140·0	0·2218	0·000831	249·3	0·3250	0·000596
206·1	0·2733	0·000779	641·9	0·4454	—
247·0	0·3026	0·000771	822·0	0·4539	0·000047
606·7	0·4408	—	977·9	0·4670	0·000047
806·5	0·4489	0·000042			
985·0	0·4589	0·000054			

Den stärksten Zuwachs zeigt die specifische Wärme des Diamants. Dieselbe steigt von 0·0635 bis 0·4589, also auf den siebenfachen Betrag. Es zeigt sich aber, dass diese Zunahme hauptsächlich in Temperaturen bis 300° statt hat, oberhalb 600° ist der Zuwachs viel geringer, so zwar, dass hier die Aenderung der specifischen Wärme nicht grösser ist, als bei anderen Körpern in viel niedrigeren Temperaturen.

Ferner beweist die Vergleichung von Diamant und Graphit, dass die specifische Wärme derselben in niedrigeren Temperaturen bedeutende Abweichungen zeigt; bei — 50° ist die specifische Wärme des Graphits um etwa 80 § grösser, als die des Diamants. In höheren Temperaturen wird diese Differenz aber immer kleiner und bei 980° beträgt sie nur mehr 1·7 §.

2) Abhängigkeit von der Dichtigkeit.

Derselbe Körper zeigt je nach seiner Dichtigkeit bei der gleichen Temperatur verschiedene specifische Wärmen, und zwar nimmt, wie REGNAULT[1]) gezeigt hat die specifische Wärme ab, wenn die Dichtigkeit zunimmt. Die Unterschiede sind allerdings nur klein, wie folgende Resultate zeigen:

Substanz	Dichtigkeit	Specifische Wärme
Stahl, weich	7·8609	0·1165
„ hart	7·7982	0·1175
Kupfer, weich		0·0950 und 0·09455
„ hart, kalt gehämmert		0·09360 „ 0·09332
„ dasselbe Stück, durch Rothgluth erweicht		0·09493 „ 0 09479.

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) 9, pag. 322. 1843; POGG. Ann. 62, pag. 50. 1844

Dass die specifische Wärme einer Substanz, wenn diese in verschiedenen allotropen Modifikationen vorkommt, verschiedene Werthe annehmen kann, zeigen die schon angeführten Resultate von WEBER über den Kohlenstoff, der als Diamant und Graphit in niedrigeren Temperaturen bedeutende Unterschiede (bis zu 80 %) in der specifischen Wärme aufweisst. REGNAULT[1]) hatte dies schon früher am Schwefel gezeigt, der nach der Schmelzung in Prismen krystallisirt, nach längerer Zeit sich aber in Rhombenoctaëder umwandelt. REGNAULT fand:

Schwefel, frisch geschmolzen	. . . . .	0·1844
„ nach zwei Monaten	. . . . .	0·1803
„ „ zwei Jahren	. . . . . .	0·1764
„ natürlicher, krystallisirter	. . .	0·1776.

Die Zahlen zeigen, dass die specifische Wärme des frisch geschmolzenen Schwefels mit wachsender Zeit abnimmt und schliesslich den Werth annimmt, den auch der natürliche Schwefel besitzt[2]).

3) Beziehungen der specifischen Wärme zum Atomgewicht. — Gesetz von DULONG und PETIT.

Im Jahre 1819 fanden DULONG und PETIT[3]) bei der Untersuchung der specifischen Wärmen von chemisch einfachen Stoffen, dass das Produkt aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht für die untersuchten Substanzen gleich sei. Dieses Gesetz wurde durch die späteren Untersuchungen, welche auf weitere chemische Elemente ausgedehnt wurden, annähernd bestätigt; nur fügten sich die Elemente Bor, Kohlenstoff und Silicium dem Gesetze nicht, indem das Produkt von specifischer Wärme und Atomgewicht bei diesen Elementen bedeutend kleinere Werthe lieferte, als die übrigen Substanzen. Erst durch die Untersuchungen von H. F. WEBER, welche schon (pag. 343) angeführt sind, wurde bewiesen, dass die genannten drei Körper eine mit wachsender Temperatur sehr stark zunehmende specifische Wärme besitzen, welche oberhalb einer bestimmten Temperatur nahezu constant wird und welche dann ebenfalls dem DULONG-PETIT'schen Gesetz annähernd entspricht.

Das Produkt aus specifischer Wärme und Atomgewicht ist der Wärmemenge proportional, welche nothwendig ist, um die Atome um 1° zu erwärmen. Nennt man dieses Produkt die Atomwärme des Körpers, so nimmt das DULONG-PETIT'sche Gesetz folgende einfache Gestalt an: »Alle einfachen (nicht zusammengesetzten) Körper haben die gleiche Atomwärme«. Dasselbe gilt mit einer gewissen Annäherung, die sogleich näher angegeben wird, für die Elemente im festen Aggregatzustande.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt. Die Atomgewichte sind der Tabelle entnommen, welche L. MEYER und K. SEUBERT: „Die Atomgewichte der Elemente, Leipzig 1883“ angegeben Die specifischen Wärmen

---

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (2) 73, pag. 1. 1840; POGG. Ann. 51, pag. 44. 1840.

[2]) Ueber die specifische Wärme allotroper Modifikationen sind noch die Arbeiten von KOPP (LIEB. Ann. III Suppleb., pag. 1, 289. 1864) und von BETTENDORFF und WÜLLNER, (POGG. Ann. 133, pag. 293. 1868) zu erwähnen. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die von diesen Forschern erhaltenen Resultate vergl. H. F. WEBER l. c.

[3]) DULONG und PETIT, Ann. de chim. et de phys. 10, pag. 395. 1819.

sind fast sämmtlich von REGNAULT[1]) beobachtet; nur beim Indium und Ruthenium sind die BUNSEN'schen Werthe angegeben[2]).

Elemente	Atom-gew.	Spec. Wärme	Produkt	Elemente	Atom-gew.	Spec. Wärme	Produkt
Aluminium	27·1	0·2143	5·80	Nickel	58·6	0·1092	6·40
Antimon	119·6	0·0508	6·08	Osmium	198·6	0·0311	6·18
Arsen	74·9	0·0814	6·10	Palladium	106·35	0·0593	6·31
Blei	206·4	0·0314	6·48	Phosphor	30·96	0·1895	5·87
Brom	79·76	0·0843	6·72	Platin	194·3	0·0324	6·29
Cadmium	111·5	0·0567	6·33	Quecksilber (fest) .	199·8	0·0319	6·37
Eisen	55·9	0·1138	6·36	Rhodium	102·7	0·0580	5·96
Gold	196·7	0·0324	6·37	Ruthenium . . .	101·4	0·0611	6·20
Indium	113·6	0·0569	6·45	Schwefel (krystallisirt, natürlich) . .	31·98	0·1776	5·68
Jod	126·5	0·0541	6·84	Selen (krystallisirt) .	78·87	0·0762	6·01
Iridium	192·5	0·0326	6·28	Silber	107·66	0·0570	6·14
Kalium	39·03	0·1655	6·46	Tellur	125·0	0·0474	5·92
Kobalt	58·6	0·1067	6·25	Thallium	203·7	0·0336	6·84
Kupfer	63·18	0·0935	5·91	Wismuth	208·38	0·0308	6·42
"	"	0·0952	6·01	Wolfram	183·6	0·0334	6·13
Lithium	7·01	0·9408	6·59	Zink	65·1	0·0956	6·22
Magnesium . . .	24·3	0·2499	6·07	Zinn	118·8	0·0562	6·68
Mangan	54.8	0·1217	6·66				
Molybdän	95·9	0·0722	6·92				
Natrium	22·99	0·2934	6·74				

Eine Vergleichnng der Zahlenwerthe, welche als Produkt angegeben sind, zeigt, dass dieselben zwischen 5·80 und 6·92 liegen.

Die drei Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium, welche nach H. F. WEBER eine mit der Temperatur stark wachsende specifische Wärme besitzen, liefern bei den höchsten Temperaturen folgende Produkte aus der specifischen Wärme und dem Atomgewichte; zur Vergleichung sind einige Werthe für niedrige Temperaturen eingeklammert beigefügt.

Elemente	Atom-gew.	Temp.	Spec. Wärme	Produkt
Kohlenstoff (Diamant) . .	11·97	10·7	0·1128	(1·35)
" " . .	"	985	0·4589	5·49
" (Graphit) . . .	"	10·8	0·1604	(1·92)
" " . . .	"	985	0·4674	5·60
Bor	10·9	26·6	0·2382	(2·60)
"	"	233·2	0·3663	(3·99)
"	"	Rothglut	0·50	5·45
Silicium, krystall.	28·3	21·6	0·1697	(4·80)
" "	"	232·4	0·2029	5·74

Die in der obigen Tabelle mitgetheilten Temperaturen geben die Werthe an, bei denen die specifischen Wärmen bestimmt wurden; nur ist zu bemerken,

1) REGNAULT, Ann. de chim et de phys. (2) 73, pag. 5. 1840; Ann. de chim. et de phys. (3) 1, pag. 129. 1841; Ann. de chim. et de phys. (3) 9, pag. 322. 1843. — POGG. Ann. 51, pag. 44, 213. 1840; 53, pag. 60, 243. 1841; 62, pag. 50. 1844.

2) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 1. 1870.

s beim Bor keine Beobachtung bei der Rothgluth vorliegt und der oben anebene Werth nur aus dem sonstigen Verhalten des Bors geschlossen wurde.

Beschränkt man das DULONG-PETIT'sche Gesetz auf ein bestimmtes Tempeuintervall, welches dadurch charakterisirt ist, dass die specifischen Wärmen Elemente innerhalb dieses Intervalls nur wenig mit der Temperatur variiren, ist dasselbe für alle Elemente im festen Aggregatzustande (also mit Ausnahme gasförmigen und tropfbar flüssigen Elemente) nach den obigen Angaben inner- gewisser Grenzen gültig; die Atomwärme — das Produkt aus specifischer rme und Atomgewicht — ist für alle Elemente zwischen den Werthen 5·5 und gelegen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die vorhandenen Differenzen ht durch Beobachtungsfehler erklärt werden können.

Um die theoretische Bedeutung des Gesetzes von DULONG und PETIT zu ennen, ist es nothwendig, die Wirkungen zu betrachten, welche die einem rper zugeführte Wärme ausübt. Diese sind dreierlei Art: 1) wird die lebendige ift der Wärmebewegung vergrössert, welche sich als eine Temperaturerhöhung h aussen kund giebt; 2) wird eine innere Arbeit zur Ueberwindung resp. Veriderung der zwischen den Theilchen des Körpers vorhandenen Cohäsionsfte geleistet; 3) wird eine äussere Arbeit geleistet, wenn durch die Wärmezufuhr : Volumvergrösserung und hierdurch ein Zurückschieben des äusseren Druckes tfindet. Die letzte Arbeit ist in allen Fällen, wo es sich um die Ausdehnung festen Körpern handelt, so klein, dass man ganz davon absehen kann. Um s zu beweisen, nehmen wir an, 1 *kg* eines Körpers, welcher die Dichtigkeit nd des cubischen Ausdehnungscoëfficienten α besitzt, werde um 1° erwärmt. : Volumvergrösserung, welche der Körper hierbei erfährt, ist in Cubikmetern gedrückt, gleich

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s}.$$

Setzt man ferner voraus, dass der Körper sich unter dem Druck von einer nosphäre befindet, so ist die bei der eben berechneten Volumvergrösserung :h aussen geleistete Arbeit (in Kilogramm-Metern)

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s} \cdot 10333.$$

Die Wärmemenge, welche hierzu nothwendig ist, ist daher

$$\frac{0{\cdot}001 \cdot \alpha}{s} \cdot \frac{10333}{425}.$$

Diese Wärme ist gegenüber der ganzen zu Temperaturerhöhung von 1° noth:ndigen Wärme sehr klein. Beim Kupfer wird die obige Wärmemenge z. B. r 0·000 00015, während 0·094 Wärmeeinheiten nothwendig sind, um die Gechtseinheit Kupfer um 1° zu erwärmen. Der zur äusseren Arbeit verwandte itheil der Wärme beträgt deshalb nur 0·0000016 der gesammten zugeführten irme.

Man hat daher nach der obigen Darstellung nur auf die beiden ersten rkungen der Wärme — jene, welche zur Temperaturerhöhung, und jene, lche zur inneren Arbeitsleistung verwandt wird — Rücksicht zu nehmen. ch der Vorstellung über die Natur der Wärme als eine Bewegung der kleinsten rpertheilchen hat man anzunehmen, dass die lebendige Kraft der Bewegung · einzelnen Theile mit zunehmender Temperatur wächst und dass zwei Körper in die gleiche Temperatur besitzen und in Folge dessen bei ihrer Berührung

keine Temperaturänderung eintreten lassen, wenn die Atome der beiden Körper die gleiche lebendige Kraft der Bewegung besitzen. Da dies für alle Temperaturen in gleicher Weise gelten muss, so folgt, dass zwei Körper den gleichen Zuwachs der lebendigen Kraft der Bewegung ihrer Atome erfahren, wenn sie um einen Temperaturgrad erwärmt werden. Bezeichnet man die Wärmemenge, welche nothwendig ist, um die lebendige Kraft der Bewegung in einem Gramm eines Körpers so weit zu erhöhen, dass eine Temperatursteigerung um 1° eintritt, als die wahre specifische Wärme des Körpers, so wird das Produkt aus dieser specifischen Wärme und dem Atomgewicht ein relatives Maas für den Zuwachs der lebendigen Kraft eines Atoms bei der Temperatursteigerung um 1° sein. Da aber dieser Zuwachs nach dem Obigen für die verschiedenen Körper gleich ist, so wird auch das genannte Produkt von der Natur des Körpers unabhängig sein. Würden daher die Substanzen bei ihrer Erwärmung keine innere Arbeit beanspruchen, dann wäre die experimentell bestimmte specifische Wärme gleich der wahren (in dem obigen Sinne verstanden) und dann würde das DULONG-PETIT'sche Gesetz streng richtig sein. In Wirklichkeit ist die innere Arbeit bei den festen Körpern aber erheblich von Null verschieden, und deshalb folgt aus dem annähernden Zutreffen des DULONG-PETIT'schen Gesetzes, bezogen auf die experimentell bestimmten specifischen Wärmen, dass die bei der Erwärmung zu leistenden inneren Arbeiten für alle einfachen Körper annähernd gleich sind, wenn dieselben auf Gewichte bezogen werden, welche den Atomgewichten proportional sind.

Nach der obigen Darlegung rühren die Unterschiede, welche die einzelnen Elemente in ihren Atomwärmen unter einander zeigen, davon her, dass die inneren Arbeiten, welche zur Ueberwindung der Cohäsionskräfte zu leisten sind, nicht unabhängig von der Natur der Elemente sind.

Die wahre specifische Wärme eines Körpers ist nach CLAUSIUS[1]) für jeden Körper eine vollkommen constante Grösse und deshalb sowohl von der Temperatur als auch dem Aggregatzustande vollständig unabhängig. Alle Veränderungen, welche die empirisch bestimmte specifische Wärme zeigt, rühren bloss von den verschiedenen Grössen der inneren Arbeit her, welche unter verschiedenen Umständen zu leisten sind.

4) Gesetz von NEUMANN.

Im Jahre 1831 theilte F. E. NEUMANN eine Untersuchung über die specifische Wärme von Mineralien mit, in der er für zusammengesetzte Substanzen ein ähnliches Gesetz aufstellte, wie das DULONG-PETIT'sche für die chemisch einfachen Körper ist. Das NEUMANN'sche Gesetz lautet[2]): „Es verhalten sich bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen die specifischen Wärmen umgekehrt, wie die stöchiometrischen Quantitäten". Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Bei chemisch ähnlich zusammengesetzten Stoffen ist das Produkt aus specifischer Wärme und Molekulargewicht constant.

Im Folgenden ist als Beispiel eine Reihe von Oxyden angeführt, die nach der Formel RO zusammengestellt sind; die specifischen Wärmen sind die von REGNAULT[3]) bestimmten.

---

[1]) CLAUSIUS, Ges. Abhandl., pag. 270. 1864; POGG. Ann. 116, pag. 100. 1862.

[2]) F. E. NEUMANN, POGG. Ann. 23, pag. 32. 1831.

[3]) REGNAULT, Ann. de chim et de phys. (3) 1, pag. 129, 184; POGG. Ann. 53, pag. 60, 243. 1841.

Substanz	Molekular-gewicht	Specifische Wärme beobachtet	Produkt	Specifische Wärme berechnet
Bleioxyd	223	0.0512	11·4	0·0490
Kupferoxyd	79·4	0·1420	11·3	0·1385
Magnesia	40	0·2439	9·8	0·2687
Manganoxydul	71	0·1570	11·1	0·1549
Nickeloxydul	74·8	0·1588	11·9	0·1471
Quecksilberoxyd	216	0·0518	11·2	0·0509
Zinkoxyd	81·2	0·1248	10·1	0·1355
			Mittel 11·0	

In der letzten Verticalreihe sind die specifischen Wärmen mit Hilfe des littelwerthes 11·0 für das Produkt nach der Formel

$$c = \frac{11·0}{P}$$

erechnet, wo P das Molekulargewicht bedeutet. Die Differenzen gegenüber den eobachteten Werthen der specifischen Wärme beweisen, dass das NEUMANN'sche esetz, ebenso wie das DULONG-PETIT'sche Gesetz nur eine annähernde Gültigeit besitzt.

Im Folgenden sind die Werthe für die Produkte aus Molekulargewicht und pecifischer Wärme, welche sich als Mittel ergeben haben, für eine Anzahl von Verbindungen zusammengestellt.

			Molekularwärme
Oxyde	von der Form	RO	11·0
„	„ „ „	RO_2	14·0
„	„ „ „	RO_3	18·8
„	„ „ „	R_2O_3	26·9
Schwefelmetalle	„ „ „	RS	11·9
„	„ „ „	RS_2	18·1
Chlormetalle	„ „ „	RCl	12·75
„	„ „ „	RCl_2	18·7
Jodmetalle	„ „ „	RJ	13·4
„	„ „ „	RJ_2	19·4
Salpetersaure Salze	„ „ „	RNO_3	24·0
„ „	„ „ „	RN_2O_6	38·2
Schwefelsaure Salze	„ „ „	RSO_4	26·4
„ „	„ „ „	R_2SO_4	32·9
Kohlensaure Salze	„ „ „	RCO_3	21·4
„ „	„ „ „	R_2CO_3	29·1

Die Differenzen, welche in den einzelnen Gruppen sich zeigen, sind anthernd ebenso gross, wie in der ausführlich mitgetheilten Gruppe der Oxyde n der Form RO.

5) Gesetz von JOULE[1]).

Beobachtungen von KOPP. JOULE stellte im Jahre 1844 den Satz auf, ss die Molekularwärme einer Verbindung gleich der Summe ihrer Atomwärmen i. Bezeichnet man

[1]) JOULE, Phil. mag. (3) 25, pag. 334. 1844. OSTWALD hat darauf aufmerksam gemacht llgemeine Chemie, II. Aufl., Bd. I, pag. 976. 1891), dass JOULE das oben genannte Gesetz erst aufgestellt hat. WOESTYN hat erst 1848 denselben Satz angegeben. (Ann. de chim. et phys. (3) 23, pag. 295. 1848; POGG. Ann. 76, pag. 129. 1849).

mit C die specifische Wärme der Verbindung,
„ A das Molekulargewicht,
„ c_1, c_2, c_3 . . . die specifische Wärme der Elemente
„ a_1, a_2, a_3 . . . die Atomgewichte der Elemente
„ n_1, n_2, n_3 . . . die Zahl der einzelnen Atome,

die in der Verbindung enthalten sind, so ist nach JOULE:

$$CA = c_1 n_1 a_1 + c_2 n_2 a_2 + c_3 n_3 a_3 + \ldots .$$

wobei ferner nach den obigen Bezeichnungen

$$A = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 + \ldots .$$

ist.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die specifische Wärme der festen Körper und im Zusammenhange hiermit eine Prüfung des JOULE'schen Gesetzes rühren von KOPP[1]) her. KOPP benutzte die Mischungsmethode, brachte indess nicht die erwärmten Körper unmittelbar in das Calorimeter (das Calorimeterwasser würde einen grossen Theil der Körper gelöst haben), sondern zunächst in ein kleines Probirröhrchen, welches mit einer den Körper nicht lösenden Flüssigkeit theilweise gefüllt war. Das Röhrchen mit Körper und Flüssigkeit wurde in einem Quecksilberbad auf etwa 50° erwärmt und dann in das Calorimeter gebracht und die Temperaturerhöhung des letzteren ermittelt. Kennt man das Gewicht und die specifische Wärme von Glas und Flüssigkeit, so ergiebt die Beobachtung die specifische Wärme der Substanz.

Würde das DULONG-PETIT'sche Gesetz für alle Elemente strenge gültig sein und würde man voraussetzen, dass die Atomwärme sich nicht ändert, wenn die Atome in Verbindungen eingehen, so wäre die Molekularwärme einer chemischen Verbindung gleich dem Produkt aus einer Constanten (der Atomwärme der Elemente) und der Anzahl der im Molekül vereinigten Elemente. Dass diese Beziehung nicht zutrifft, zeigen die oben bei dem NEUMANN'schen Gesetz angegebenen Zahlen unmittelbar; denn berechnet man die Constanten aus verschiedenen Gruppen, so findet man erheblich verschiedene Werthe, wie folgende Beispiele zeigen.

	Molekularwärme
RO	$11{\cdot}0 = 5{\cdot}5 \times 2$
RO_2	$14{\cdot}0 = 4{\cdot}7 \times 3$
RO_3	$18{\cdot}4 = 4{\cdot}6 \times 4$
R_2O_3 . . .	$26{\cdot}9 = 5{\cdot}4 \times 5$
RS	$11{\cdot}9 = 5{\cdot}9 \times 2$
RS_2	$18{\cdot}1 = 6{\cdot}0 \times 3$
RSO_4 . . .	$26{\cdot}4 = 4{\cdot}4 \times 6$

Lässt man dagegen für die verschiedenen Atome eine verschiedene Atomwärme zu, so lassen sich die Atomwärmen so bestimmen, dass das JOULE'sche Gesetz mit einer gewissen Annäherung zutrifft. So findet man, wenn für die Atomwärme der Metalle 6·4 gesetzt wird, folgende Werthe für die Atomwärme des (festen) Sauerstoffs; aus der Gruppe

der Oxyde von der Form RO	$11{\cdot}0 = 6{\cdot}4 + 4{\cdot}6$	für O	4·6
„ „ „ „ „ RO_2	$14{\cdot}0 = 6{\cdot}4 + 2 \times 3{\cdot}8$	„ „	3·8
„ „ „ „ „ RO_3	$18{\cdot}8 = 6{\cdot}4 + 3 \times 4{\cdot}1$	„ „	4·1
„ „ „ „ „ R_2O_3	$26{\cdot}9 = 2 \times 6{\cdot}4 + 3 \times 4{\cdot}7$	„ „	4·7

[1]) KOPP, LIEB. Ann. Supplbd. 3, pag. 1, 289. 1864 u. 1865.

PP erhält durch Rechnungen dieser Art folgende Werthe:

Atomwärme	des	Sauerstoff	4·0
„	„	Wasserstoff	2·3
„	„	Fluor	5·0
„	„	Bor	2·7
„	„	Kohlenstoff	1·8
„	„	Silicium	3·8
„	„	Schwefel	5·4
„	„	Phosphor	5·4

e Atomwärme der übrigen Elemente — nämlich, Ag, Al, As, Au, Ba, Bi, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, J, Jr, K, Li, Mg, Mn, Mo, N, Na, Ni, Os, , Pt, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, W, Zn, Zr — wird von KOPP gleich etzt.

t diesen Werthen lässt sich die specifische Wärme einer festen Ver-g nach dem JOULE'schen Gesetz berechnen und mit dem beobachteten vergleichen. KOPP hat eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen (über ıtersucht und eine gewisse Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und nung gefunden; z. B. liefert die Beobachtung für KCl als specifische 0·171, während aus der berechneten Molekularwärme 12·8 sich fast der Werth 0·172 ergiebt; für PbO hat KOPP die specifische Wärme 0·0553 htet, aus der berechneten Molekularwärme 10·4 ergiebt sich dagegen also um 18% kleiner. Schon die oben ausgeführten Rechnungen, welche nigen Oxyden die Atomwärme von O darstellen, zeigen durch die Ver-nheit dieser Werthe, dass eine allgemeine grössere Uebereinstimmung n Beobachtung und Berechnung nicht erwartet werden kann.

INKELMANN[1]) hat einige Gläser verschiedener chemischer Zusammensetzung e specifische Wärme untersucht und die Resultate mit den nach den hen Atomwärmen berechneten Werthen verglichen; auch hier zeigte sich, ie Uebereinstimmung bei manchen Gläsern nur gering ist, die Differenz is zu 14%. Führt man aber in die Berechnung der specifischen Wärmen obachteten specifischen Wärmen der Verbindungen ein, welche das Glas ıensetzen, so wird die Uebereinstimmung eine viel weitergehende. Die ltheile, welche die verschiedenen Gläser in verschiedenen Mengen ent- sind folgende; die entsprechenden specifischen Wärmen sind beigefügt:

Bestandtheil	Specifische Wärme	Bestandtheil	Specifische Wärme
ZnO	0·1248	BaO	0·06728
B_2O_3	0·2272[2])	Mn_2O_3	0·1661
Al_2O_3	0·2074	Na_2O	0·2674
SiO_2	0·1913	K_2O	0·1860
As_2O_5	0·1276	Li_2O	0·5497
PbO	0·05118	CaO	0·1903
MgO	0·2439	P_2O_5	0·1902

WINKELMANN, WIED. Ann. 49, pag. 401. 1893.

Für Borsäure (B_2O_3) ist nicht der direkt von REGNAULT beobachtete Werth 0·2374 rt, sondern ein Mittelwerth, der sich aus verschiedenen Verbindungen des Bors ergiebt. nicht unmittelbar beobachteten Werthe der anderen Bestandtheile sind aus den REGNAULT-ıstigen Beobachtungen die entsprechenden Grössen berechnet. Die specifischen Wärmen ttlere, etwa zwischen 15° und 100° und beziehen sich auf Wasser von etwa 15° bis Einheit.

Mit diesen Werthen liessen sich die specifischen Wärmen der Gläser berechnen; die Differenz beträgt rund 1 %. Als Beispiel sei das Thermometernormalglas angeführt; dasselbe enthält: 67·3 SiO_2; 2·0 B_2O_3; 7·0 ZnO; 2·5 Al_2O_3; 14·0 Na_2O; 7·0 CaO; 0·2 Mn_2O_3. Berechnet man die specifische Wärme nach der Formel

$$C = \frac{p_1 c_1 + p_2 c_2 + p_3 c_3 + \ldots}{p_1 + p_2 + p_3 + \ldots},$$

wo c_1, c_2, c_3 . . . die specifischen Wärmen der Bestandtheile, wie sie oben angegeben sind, bezeichnen und p_1, p_2, p_3 . . . . die Gewichtsmengen dieser Bestandtheile in dem Glase bedeuten, so erhält man für die specifische Wärme dieses Glases 0·1983, während die Beobachtung den sehr nahe übereinstimmenden Werth 0·1988 ergeben hatte.

Das JOULE'sche Gesetz verliert für chemische Verbindungen in flüssiger Form auch seine annähernde Gültigkeit. Die innere Arbeit, die bei der Erwärmung der Flüssigkeiten zu leisten ist, ist im Allgemeinen beträchlich grösser, als jene, welche Körper von starrer Form erfordern. Die empirisch bestimmte specifische Wärme, deren Grösse durch die innere Arbeitsleistung wesentlich mitbedingt wird, lässt sich daher für Flüssigkeiten nicht aus jenen Werthen ableiten, welche Körper in starrer Form geliefert haben.

6) Specifische Wärme von Legirungen.

Nach den Untersuchungen von REGNAULT[1]) lässt sich die specifische Wärme einer Legirung aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile berechnen, und zwar nach derselben Formel, welche oben für C angegeben ist. Die Wärmemenge, welche eine Legirung zur Erwärmung um 1° verbraucht, ist also ebenso gross wie die Summe der Wärmemengen, welche die getrennten Bestandtheile der Legirung zur gleichen Temperatursteigerung bedürfen. Als Beispiel führen wir zwei Legirungen von Wismuth und Zinn an:

Legirung	Specifische Wärme beobachtet	Specifische Wärme berechnet	Differenz
BiSn	0·0400	0·0399	0·0001
$BiSn_2$	0·0450	0·0442	0·0008

Nach SPRING gilt, wie pag. 343 angegeben ist, die gleiche Beziehung auch für flüssige Legirungen von Blei und Zinn, wenn sie hinreichend weit oberhalb ihres Schmelzpunktes untersucht werden; nur bei den sehr stark bleihaltigen Legirungen war die beobachtete specifische Wärme wesentlich (bis zu 6 %) grösser, als die berechnete.

Ein interessantes Resultat hat die Untersuchung BEKETOFF's[2]) einer Legirung, welche 25·09 g Palladium und 0·1418 g Wasserstoff enthielt, ergeben. Nimmt man an, dass auch für diese Legirung die oben angegebene Beziehung besteht, so lässt sich aus der specifischen Wärme der Legirung und aus jener des Palladiums die specifische Wärme des festen Wasserstoffs ermitteln. BEKETOFF erhielt so für die letztere den Werth 5·88, so dass diese Grösse auch die Atomwärme des festen Wasserstoffs darstellen würde; dieser Werth stimmt indess gar nicht mit dem von KOPP (vergl. pag. 351) ermittelten überein. A. WINKELMANN.

---

[1]) REGNAULT, Ann. de chim. et de phys. (3) 1. pag. 129. 1841; POGG. Ann. 53, pag. 60, 243. 1841.

[2]) BEKETOFF, Beibl. 3, pag. 787. 1879.

Specifische Wärme der Flüssigkeiten.

Ueber die specifische Wärme der Flüssigkeiten liegen so zahlreiche Beobachtungen vor, dass im Folgenden nur eine Auswahl mitgetheilt werden kann.

1) Abhängigkeit von der Temperatur.

REGNAULT[1]) hat einige Flüssigkeiten bis zu ihrer Siedetemperatur untersucht und zwar nach einer Methode, die derjenigen ähnlich war, die er beim Wasser benutzt hatte. Im Folgenden ist die specifische Wärme als Function der Temperatur dargestellt:

Alkohol . . . . $c = 0{\cdot}54754 + 0{\cdot}0022436\,t + 0{\cdot}000006618\,t^2$
Terpentinöl . . . $c = 0{\cdot}41058 + 0{\cdot}0012386\,t - 0{\cdot}000003984\,t^2$
Schwefelkohlenstoff $c = 0{\cdot}23523 + 0{\cdot}0001630\,t$
Aethyläther . . . $c = 0{\cdot}52901 + 0{\cdot}0005916\,t$
Chlorkohlenstoff . $c = 0{\cdot}19798 + 0{\cdot}0001812\,t$.

Später hat HIRN[2]) die specifische Wärme der obigen Flüssigkeiten bis 160° verfolgt. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist die Differenz in den Resultaten beider Beobachter in einzelnen Fällen sehr bedeutend.

Temp.	Alkohol		Terpentinöl	
	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN.
0	0·54754	0·42292	0·41058	0·40040
80	0·76938	0·71123	0·48419	0·52422
120		0·85942	0·50188	0·57117
160		1·11388	0·50684	0·61258

Temp.	Schwefelkohlenstoff		Aethyläther		Chlorwasserstoff	
	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN	REGN.	HIRN
0	0·23522	0·22958	0·52901	0·56396	0·19798	0·19030
30	0·24012	0·23938	0·54676	0·60662	0·20342	0·20536
60		0·24897		0·64655	0·20885	0·21336
100		0·26168		0·71587		0·21894
160		0·28405				0·23320

Besonders auffallend ist der grosse Unterschied, den Terpentinöl bei REGNAULT und HIRN zeigt. Denn obwohl die Beobachtungen bei 0° nicht weit auseinander gehen, werden die Unterschiede in der höheren Temperatur sehr stark.

HIRN hat seine Beobachtungen durch Formeln von der Gestalt

$$c = A + Bt - Ct^2 + Dt^3$$

dargestellt. Die Constanten haben folgenden Werthe:

	A	$\log B$	$\log C$	$\log D$
Alkohol	0·42292	0·738899—3	0·598386—5	0·306350—7
Terpentinöl . . .	0·40048	0·273649—3	0·683540—6	0·933953—9
Schwefelkohlenstoff .	0·22958	0·521596—4	0·312802—7	0·011697—9
Aethyläther . . .	0·56396	0·203550—3	0·905261—6	0·860410—8
Chlorkohlenstoff . .	0·19030	0·817995—4	0·764863—6	0·323664—8

[1]) REGNAULT, Mém. de l'Acad. 26, pag. 270.

[2]) HIRN, Ann. de chim. et de phys. (4) 10, pag. 32. 1867.

Das Quecksilber nimmt nach WINKELMANN[1]) eine Ausnahmestellung unter den Flüssigkeiten ein, sofern die specifische Wärme desselben mit wachsender Temperatur nicht zu-, sondern abnimmt; es ergab sich aus Beobachtungen in dem Intervall von 19° bis 142°.

$$c = 0{\cdot}03336 - 0{\cdot}0000069\,t$$

Nachdem dieses Resultat, welches mit dem von DULONG und PETIT erhaltenen in Widerspruch stand, zuerst von andrer Seite angezweifelt wurde[2]), wurde es später von NACCARI[3]) und MILTHALER bestätigt. Letzterer fand, indem er die specifische Wärme bei 0° nach PITTERSON und HEDELIUS[4]) annahm, für die specifische Wärme

$$c = 0{\cdot}033266 - 0{\cdot}0000092\,t,$$

während NACCARI die Wärmemenge, die nöthig ist, um 1 gr Quecksilber von 17° auf $t°$ zu erwärmen, durch die Gleichung darstellt:

$$q = 0{\cdot}033277\,(t - 17) - 2{\cdot}6716 \times 10^{-6}\,(t - 17)^2 + 0{\cdot}0005559 \times 10\ \ (t - 17)^3.$$

Eine Vergleichung der verschiedenen Resultate ergiebt:

	Specifische Wärme des Quecksilbers bei							
Beobachter	0°	20°	40°	60°	80°	100°	140°	180°	200°
WINKELMANN	0·03336	0·03322	0·03308	0·03295	0·03281	0·03267	0·03238	—	—
NACCARI . .	0·03337	0·03326	0·03315	0·03305	0·03294	0·03284	0·03264	0·03245	0·03235
MILTHALER .	0·03327	0·03308	0·03290	0·03271	0·03253	0·03235	0·03198	0·03161	0·03143
Mittelwerthe .	0·03333	0·03319	0·03304	0·03290	0·03276	0·03262	0·03233	—	—

Eine Vergleichung der specifischen Wärme im festen und flüssigen Zustande zeigt, dass die specifische Wärme der festen Körper in der Nähe des Schmelzpunktes meistens stark wächst, so dass die flüssige Substanz eine grössere specifische Wärme als die feste besitzt. Die folgende Tabelle beweisst dies:

Substanz	Temperaturintervall zur Bestimmung der spec. Wärme	Spec. Wärme in festem Zustande	Temperaturintervall zur Bestimmung der spec. Wärme	Spec. Wärme in flüssigem Zustande
Eis und Wasser . .	unter 0°	0·502	0 bis 30°	1·000
Blei	0 bis 100°	0·0314	350 bis 450°	0·0402
Quecksilber . . .	—78 bis — 40°	0·0319	0 bis 100°	0·0333
Schwefel	0 bis 100°	0·2026	120 bis 150°	0·234
Chlorcalcium (krystallisirt)	unter 0°	0·345	33 bis 80°	0·555

1) WINKELMANN, POGG. Ann. 159, pag. 163. 1876.

2) Vergl. die Arbeit von MILTHALER, WIED. Ann. 36, pag. 897. 1889. Ferner A. von OETTINGEN (Mém. de l'Acad. de St. Pétersbourg VII sér. 32, pag. 43. 1885), wo es heisst: »Wie mir (v. OETTINGEN) scheint, erklärt sich dieses Resultat (nämlich die Abnahme der specifischen Wärme des Quecksilbers mit wachsender Temperatur) aus der constant betrachteten specifischen Wärme des Wassers zwischen 16 und 18° bei Versuchen in niedriger Temperatur, und zwischen 12 und 20° bei höheren Anfangstemperaturen. Die Variation für Wasser dürfte die für Quecksilber völlig überdecken.« Diese Bemerkung ist deshalb unzutreffend, weil die etwaige Aenderung der specifischen Wärme des Wassers mit der Temperatur für die Versuche WINKELMANN's gar nicht in Betracht kommt. Das Calorimeter enthielt nämlich bei den Versuchen, wie in der Arbeit ausdrücklich bemerkt wird, kein Wasser, sondern Quecksilber.

3) NACCARI, Mém. della R. Acad. d. Torino 23, pag. 594. 1837.

4) PETTERSON und HEDELIUS, Journ. f. prakt. Chem. N. F. 24, pag. 135. 1881.

P. de Heen[1]) hat nach der Erkaltungsmethode die specifische Wärme einiger Flüssigkeiten bis über die kritische Temperatur hinaus verfolgt und gefunden, dass die specifische Wärme bei der kritischen Temperatur eine plötzliche Verminderung erfährt. Er findet

	Temperatur	Specifische Wärme
Aether	180°	1·041
„	185	0·547
Amylen	170	1·500
„	175	0·773
Aethylbromür . . .	215	0·852
„ . . .	220	0·233

2) Organische Flüssigkeiten.

M. A. v. Reis[2]) hat eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten untersucht und die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur ermittelt. Reis berechnet dann die mittlere specifische Wärme zwischen 0° und dem Siedepunkte der Flüssigkeit, und ferner zwischen 0° und 100°. Multiplicirt man die gefundenen Resultate mit den Molekulargewichten, so erhält man die Molekularwärme *M* in den bezeichneten Temperaturintervallen. Es zeigt sich, dass die Molekularwärmen homologer Verbindungen annähernd constante Differenzen zeigen, die aber in den verschiedenen Reihen nicht gleich sind. Im Folgenden ist eine Alkoholreihe und eine Säurereihe mitgetheilt.

Alkohole

	Formel	C_{20}, Siedep.	M_{20}, Siedep.	Diff.
Methyl-	CH_4O	0·6544	20·99	
Aethyl-	C_2H_6O	0·6587	30·31	9·32
Propyl-	C_3H_8O	0·6748	40·50	10·19
Butyl-	$C_4H_{10}O$	0·6873	50·91	10·41
Amyl-	$C_5H_{12}O$	0·6877	60·54	9·63
Capryl-	$C_8H_{18}O$	0·6776	87·54	3 × 9·00
			Mittel	9·69

Säuren

	Formel	C_{20}, Siedep.	M_{20}, Siedep.	Diff.
Ameisen-	CH_2O_2	0·5264	24·20	
Essig-	$C_2H_4O_2$	0·5265	31·59	7·39
Butter-	$C_4H_8O_2$	0·5388	47·41	2 × 7·91
Isovalerian-	$C_5H_{10}O_2$	0 5487	55·96	8·56
Capron-	$C_6H_{12}O_2$	0·5654	65·59	9·65
			Mittel	8·38

Ferner ergab sich bei isomeren Verbindungen, dass isomere Körper von ähnlicher Zusammensetzung die gleiche Molekularwärme besitzen; ist aber die Zusammensetzung nicht ähnlich, so sind die Molekularwärmen verschieden.

Eine Vergleichung der Molekularwärmen solcher Verbindungen, die im Molekül um ein oder mehrere Kohlenstoffatome sich unterscheiden, zeigte, dass der Unterschied für ein Kohlenstoffatom je nach den Verbindungen sehr verschieden sein kann; das gleiche Resultat zeigte sich auch bei der Bestimmung von H_2 und O. Es geht hieraus hervor, dass die Molekularwärme einer flüssigen Ver-

[1]) P. de Heen, Bull. Ac. R. de Belg. (3) 15, pag. 522. 1888. Beibl. 12, pag. 650. 1888.
[2]) M. A. v. Reis, Wied. Ann. 13, pag. 447. 1881.

bindung nicht aus den Atomwärmen der Bestandtheile nach dem einfachen Jo schen Gesetz berechnet werden kann.

M. P. DE HEEN[1]) hat ebenfalls für eine grössere Anzahl organischer bindungen die specifische Wärme ermittelt und aus den Ergebnissen das sultat gezogen, dass die innere Arbeit bei analogen Flüssigkeiten gleich g sei. Um die innere Arbeit zu erhalten, berechnet er die wahre Molekularwä der Verbindung, indem er die Zahl der Atome mit 2·4, der specifischen Wä des Wasserstoffs bei constantem Volumen, multiplicirt. Hat daher eine Verbind das Molekulargewicht P und ist die empirisch bestimmte specifische Wärm so ist die innere Arbeit J nach der HEEN'schen Formel

$$J = P \cdot c - 2{\cdot}4 \times n,$$

wenn n die Anzahl der in der Verbindung vorhandenen Atome darstellt. dessen zeigen die Zahlen für J doch nicht unbeträchtliche Unterschiede; schwanken dieselben bei den Alkoholen zwischen 8·4 und 14·3. Aus der For von DE HEEN folgt, dass die Molekularwärme Pc um constante Werthe zunim wenn man in homologen Reihen zu höheren Gliedern aufsteigt. Es ergiebt nämlich für eine homologe Reihe

$$P_1 \cdot c_1 = J + 2{\cdot}4 \times n$$
$$P_2 \cdot c_2 = J + 2{\cdot}4 \times n + 2{\cdot}4 \times m$$
$$P_3 \cdot c_3 = J + 2{\cdot}4 \times n + 2{\cdot}4 \times 2m.$$

Dieses Resultat ist, abgesehen von den Zahlenwerthen, schon durch R wie oben angegeben, gefunden.

R. SCHIFF[2]) gelang es, eine grössere Anzahl sehr einfacher Beziehun zwischen der specifischen Wärme und der chemischen Constitution aufzufinc Die Resultate sind folgende: Alle Fettsäureester von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ ha bei gleichen Temperaturen gleiche specifische Wärmen. Die specifische Wä dieser Körper bei der Temperatur t ist

$$c = 0{\cdot}0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00088\, t.$$

Die mittlere specifische Wärme zwischen t_1 und t_2 ist daher

$$c_{t_1, t_2} = 0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00044\,(t_1 + t_2).$$

Dass in der That diese Formel die Beobachtungsresultate mit genügender nauigkeit wiedergiebt, zeigt folgendes Beispiel.

Die specifische Wärme von Isoamylvalerat wurde

gefunden					berechnet	Differenz
0·4755	zwischen	64·60°	und	10·18°	0·4744	+ 0·0011
0·4749		64·64°		9·97°	0·4744	+ 0·0008
0·4803		80·40°		10·15°	0·4814	— 0·0011
0·4798		80·45°		10·22°	0·4814	— 0·0016
0·4942		110·30°		9·95°	0·4946	— 0·0004
0·4950		110·25°		10·02°	0·4946	+ 0·0004
0·5050		133·70°		11·25°	0·5053	— 0·0003
0·5053		133·67°		11·37°	0·5054	— 0·0001

Die oben angegebene Beziehung wurde von SCHIFF an 27 Flüssigkeiten prüft und bestätigt gefunden.

---

[1]) M. P. DE HEEN, Essai de phys. comp. Bruxelles 1883. — OSTWALD, Allgem. Che 2. Aufl. Bd. 1, pag. 586. 1891.

[2]) R SCHIFF, LIEB. Ann. 234, pag. 300. 1886.

Das Gesammtresultat der SCHIFF'schen Untersuchungen ersieht man aus gender Zusammenstellung der gefundenen Gleichungen für die specifischen rmen.

Für die Ester der Fettsäuren ist die specifische Wärme

$$c = 0{\cdot}4416 + 0{\cdot}00088\,t.$$

Für die Benzoësäureester fand sich

Methyl $c = 0{\cdot}3630 + 0{\cdot}00075\,t$

Aethyl $c = 0{\cdot}3740 + 0{\cdot}00075\,t$

Propyl $c = 0{\cdot}3830 + 0{\cdot}00075\,t$.

Es ist hierbei bemerkenswerth, dass der Coëfficient von t für diese Ester onstant ist, ein Umstand, der auch später noch mehrfach wiederkehrt.

Für die Phenoläther ergab sich:

Methylphenat, Methylcresolat $c = 0{\cdot}4054 + 0{\cdot}00086\,t$

Methylxylonat $c = 0{\cdot}4170 + 0{\cdot}00086\,t$

Aethylphenat, Propylphenat, Aethylcresolat $c = 0{\cdot}4288 + 0{\cdot}00086\,t$

Für die aromatischen Kohlenwasserstoffe fand man:

Benzol, Toluol, Metaxylol, Paraxylol $c = 0{\cdot}3834 + 0{\cdot}001043\,t$

Aethylbenzol, Pseudocumol, Mesitylen $c = 0{\cdot}3929 + 0{\cdot}001043\,t$

Propylbenzol, Cymol $c = 0{\cdot}4000 + 0{\cdot}001043\,t$.

Endlich ergaben die Fettsäuren:

Ameisensäure $c = 0{\cdot}4966 + 0{\cdot}000709\,t$

Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure $c = 0{\cdot}4440 + 0{\cdot}001418\,t$

Isobuttersäure, Valeriansäure $c = 0{\cdot}4352 + 0{\cdot}001418\,t$.

Es ist auffallend, dass die Ameisensäure einen Coëfficienten von t hat, der gerade halb so gross ist, wie der entsprechende Coëfficient bei den übrigen Säuren.

SCHIFF hat für die Ester der Fettsäuren, die sämmtlich bei der gleichen Temperatur die gleiche specifische Wärme haben, noch eine Berechnung für gleiche Volumina bei jenen Temperaturen ausgeführt, die einen gleichen Bruchtheil der absoluten kritischen Temperatur darstellen. Die kritischen Temperaturen sind nach PAWLEWSKI für diese Ester bekannt; SCHIFF berechnet die specifischen Wärmen für diejenige Temperatur, die 0·6 der absoluten kritischen Temperatur darstellt. Für dieselbe Temperatur berechnet er die specifischen Gewichte und zeigt, dass das so erhaltene Produkt aus specifischer Wärme und specifischem Gewichte für die Ester constant wird. Verallgemeinert man dieses Resultat, so ergiebt sich: Gleiche Volumina der Ester haben bei

gleichen Bruchtheilen der absoluten kritischen Temperaturen die geiche Wärmecapacität, oder bedürfen der gleichen Wärmemenge, um eine Temperaturerhöhung von 1° zu erfahren. Dieses Resultat giebt mit dem oben angeführten Salze, dass die specifische Wärme bei gleicher Temperatur für alle Ester gleich sei, eine Beziehung der specifischen Gewichte, die sich in folgender Weise darstellt. Bezeichnet man die absoluten kritischen Temperaturen zweier Ester mit T' und T'', und mit ϑ' und ϑ'' gleiche Bruchtheile dieser Temperaturen, sodass

$$\vartheta' = nT'; \quad \vartheta'' = nT'',$$

wo $n < 1$ ist; bezeichnet man ferner mit $c'_{\vartheta'}$ und $s'_{\vartheta'}$ die specifische Wärme und das specifische Gewicht für den ersten Ester, so wird bei entsprechender Bezeichnung für den zweiten Ester nach der oben angegebenen Beziehung der Volumina

$$c'_{\vartheta'}s'_{\vartheta'} = c''_{\vartheta''}s''_{\vartheta''}.$$

Ferner ist

$$c''_{\vartheta''} = c'_{\vartheta''} = (a + b \cdot \vartheta''),$$

wo a und b die beiden Constanten für die specifische Wärme darstellen.

Daher

$$c'_{\vartheta'}s'_{\vartheta'} = c'_{\vartheta''}s''_{\vartheta''},$$

oder

$$\frac{a + b\vartheta'}{a + b\vartheta''} = \frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}}.$$

Nun ist nach der Entwickelung von VAN DER WAALS[1])

$$\frac{v''_{\vartheta''}}{v'_{\vartheta'}} = \frac{T''}{v'_{T'}} = const$$

wenn v' resp. v'' das Volumen der Gewichtseinheit darstellt. Da ferner

$$\frac{s''_{\vartheta''}}{s'_{\vartheta'}} = \frac{v'_{\vartheta'}}{v''_{\vartheta''}}$$

ist, so folgt aus der Beziehung von VAN DER WAALS für die SCHIFF'sche Gleichung, dass

$$\frac{a + b\vartheta'}{a + b\vartheta''} = \frac{a + bnT'}{a + bnT''}$$

eine constante Grösse darstellen müsste für jeden Werth von n. Das trifft aber nicht zu und desshalb steht die Beziehung von SCHIFF im Widerspruch mit dem Ergebniss von VAN DER WAALS.

Das Resultat DE HEEN's über die Constanz der inneren Arbeit wird durch SCHIFF nicht bestätigt; auch zeigen sich gegenüber den Versuchsresultaten von v. REIS bei einigen Substanzen nicht unbeträchtliche Differenzen. Man wird deshalb die Ergebnisse von SCHIFF noch nicht als durchaus gesichert ansehen können.

3) Specifische Wärme von Gemengen.

Während bei den Legirungen der Metalle sich die specifische Wärme C aus den specifischen Wärmen c_1 und c_2 der Bestandtheile nach der Formel

$$C(p_1 + p_2) = c_1p_1 + c_2p_2$$

berechnen lässt, ist dies bei den Gemengen der Flüssigkeiten durchaus nicht

---

1) Vergl. Bd. II., Abthl. 2, pag. 101 dies. Handb. Bei dieser Gelegenheit möge aut einen Fehler in der Gleichung 12, pag. 103 aufmerksam gemacht werden. Die rechte Seite dieser Gleichung muss heissen:

$$\frac{a_2[(\vartheta_2 + x) - \vartheta_2] + b_2[(\vartheta_2 + x)^2 - \vartheta_2^2] + c_2[(\vartheta_2 + x)^3 - \vartheta_2^3]}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3}.$$

er der Fall. Vielmehr zeigt sich, wie dies zuerst von BUSSY und BUIGNET[1]) tatirt wurde, dass häufig die specifische Wärme des Gemenges grösser ist, lie obige Rechnung ergiebt. Genauer wurden die Gemenge von SCHÜLLER[2]) rsucht. Er zeigte, dass sämmtliche Gemenge, welche Alkohol enthielten, grössere specifische Wärme besitzen, als sich aus den Bestandtheilen benet; es wurden Gemenge von Alkohol mit Wasser, Schwefelkohlenstoff, roform und Benzin untersucht. In der folgenden Tabelle sind die Resultate Gemenge von Alkohol und Chloroform zusammengestellt.

Gemenge von Alkohol und Chloroform.

Gewicht Alkohol in 100 Gewichtstheilen des Gemenges	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	$\frac{c}{c_1}$
16·75	0·3348	0·2962	1·1303
28·77	0·3919	0·3410	1·1495
33·92	0·4130	0·4002	1·1466
39·78	0·4315	0·3821	1·1290
47·00	0·4539	0·4090	1·1098
56·46	0·4841	0·4443	1·0896
72·80	0·5331	0·5052	1·0552

Die Angaben der specifischen Wärmen stellen die mittleren Werthe zwischen ınd 35° dar; die specifischen Wärmen c_1 wurden aus den Werthen 0·6067 Alkohol und 0·2337 für Chloroform berechnet. Bei allen Gemengen ist die bachtete specifische Wärme grösser als die berechnete; der Unterschied gt, wie die letzte Verticalreihe zeigt, fast bis zu 15 %.

Aehnlich verhalten sich die Alkohol-Wasser-Gemenge; nur zeigt sich bei en noch die weitere Eigenthümlichkeit, dass es hier Gemenge giebt, deren cifische Wärme grösser ist, als die eines jeden Bestandtheiles, worauf fast ichzeitig mit SCHÜLLER DUPRÉ und PAGE[3]) hingewiesen haben.

Die SCHÜLLER'schen Werthe sind in der folgenden Tabelle mitgetheilt.

Gemenge von Alkohol und Wasser.

Gewicht Alkohol in 100 Gew.-Thln. des Gemenges	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	$\frac{c}{c_1}$
14·90	1·0391	0·9424	1·1026
20·00	1·0456	0·9227	1·1331
22·56	1·0436	0·9128	1·1433
28·56	1·0354	0·8896	1·1639
35·22	1·0076	0·8638	1·1665
44·35	0·9610	0·8285	1·1599
49·46	0·9162	0·8103	1·1307
49·93	0·9096	0·8061	1·1284
54·09	0·8826	0·7909	1·1159
54·45	0·8793	0·7895	1·1139
58·17	0·8590	0·7751	1·1082
73·90	0·7771	0·7172	1·0771
83·00	0·7168	0·6817	1·0515

[1]) BUSSY und BUIGNET, Ann. de chim. et de phys. (4) 4, pag. 5. 1865.

[2]) SCHÜLLER, POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 116 u. 192. 1871. Die Resultate len schon im Juni 1869 von WÜLLNER mitgetheilt.

[3]) DUPRÉ und PAGE, Philos. Mag. Augustheft 1869; POGG. Ergzgsbd. 5, pag. 221, 1871.

Durch spätere Beobachtungen ist bewiesen, dass nicht bloss der Aethylalkohol, auf den sich die obigen Resultate beziehen, die erwähnte Eigenschaft, dass gewisse Gemenge mit Wasser eine grössere specifische Wärme, als 1 haben, besitzt, sondern auch andere Alkohole.

LECHER[1]) hat die Eigenschaft für Gemenge von Methylalkohol und Wasser bewiesen; er findet zwei Gemenge, die 12·32 resp. 20·42 Gewichtsprocente Alkohol enthalten, deren specifische Wärme gleich 1·073 ist. Ferner hat ZETTERMANN[2]) ein ähnliches Resultat für Propylalkohol gefunden; Gemische von 10, 20 und 30 ⁰⁄₀ Alkohol zeigen eine specifische Wärme, die grösser als 1 ist. Endlich hat PAGLIANI[3]) die Resultate ZETTERMANN's für Gemenge von Wasser und Propylalkohol bestätigt und auch für Gemenge von Isobutylalkohol und Wasser ein ähnliches Resultat erhalten. — Es ergiebt sich also, dass alle bisher untersuchten Gemenge von Wasser, die einen Alkohol enthalten, für bestimmte Concentrationen specifische Wärmen aufweisen, die grösser als 1 sind.

Dagegen liefern die Gemenge von Flüssigkeiten, die keinen Alkohol enthalten, specifische Wärmen, welche mit der aus den Bestandtheilen berechneten fast vollständig übereinstimmen. Von SCHÜLLER wurden die Gemenge von Chloroform und Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzin und Schwefelkohlenstoff untersucht. Im Folgenden sind die Resultate einer Versuchsreihe mitgetheilt.

Gemenge von Benzin und Chloroform.

Gewicht Benzin auf 100 Gewichtstheile Chloroform	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	$c - c_1$
24·20	0·2782	0·2700	+0·0002
50·50	0·2959	0·2959	± 0
75·74	0·3147	0·3136	+ 14
97·10	0·3257	0·3252	+ 5
196·62	0·3556	0·3563	— 7
294·66	0·3727	0·3726	+ 1
388·66	0·3793	0·3814	— 21

Die unter c_1 angegebenen Werthe wurden aus den specifischen Wärmen des Chloroform und derjenigen des Benzins nach der bekannten Formel berechnet und hierbei auf die jeweilige Temperatur Rücksicht genommen.

Specifische Wärme von Lösungen.

Die specifischen Wärmen der wässrigen Lösungen von Salzen oder Säuren lassen sich nicht aus der specifischen Wärme der Bestandtheile unmittelbar berechnen. In den meisten Fällen ist die beobachtete specifische Wärme kleiner als die nach der Formel pag. 358 berechnete. Bezeichnet man die specifische Wärme des festen Salzes mit γ, so ist, wenn die Lösung auf 100 g Wasser p g Salz enthält, die aus den Bestandtheilen berechnete specifische Wärme c_1 gleich

$$c_1 = \frac{100 + p \cdot \gamma}{100 + p}$$

1) LECHER, Wien. Ber. 76, pag. 1. 1877.

2) ZETTERMANN, Journ. de phys. 10, pag. 312. 1881.

3) PAGLIANI, N. Cim. (3) 12, pag. 229. 1883.

Als Beispiele führen wir einige Resultate von SCHÜLLER[1]) für Chlornatrium i. **Zur Berechnung** von c_1 ist die specifische Wärme γ des festen Salzes **214 gesetzt.**

Gewicht Chlornatrium auf 100 Gewichtstheile Wasser	Specifische Wärme beob. c	Specifische Wärme berechn. c_1	Differenz $(c - c_1$	$c(100 + p)$
5	0·9306	0·9626	— 0·0320	97·71
10	0·8909	0·9285	— 0·0376	97·99
20	0·8304	0·8690	— 0·0386	99·64
30	0·7897	0·8186	— 0·0289	102·66

Die Tabelle zeigt durchweg, dass die beobachteten Werthe kleiner sind als ie berechneten. Die letzte Verticalreihe beweist ferner, dass durch den Zusatz on Salz der Wasserwerth der Lösung sogar kleiner werden kann, als der 'asserwerth des Wassers allein, das in der Lösung vorhanden ist. Denn der 'asserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers ist in jedem Falle gleich 00; dagegen sind die Zahlen der letzten Verticalreihe mehrfach kleiner als 100.

Während SCHÜLLER das von WÜLLNER modificirte KOPP'sche Verfahren zur Beimmung der specifischen Wärmen benutzte, verwendete J. THOMSEN[2]) eine Meiode, die darauf beruht, die specifische der Lösung durch Erwärmen mittelst einer ekannten Wärmemenge zu ermitteln. Die Lösung wurde nämlich in einem Caloriieter von etwa 1 l Inhalt durch die beim Verbrennen eines bestimmten Volumens 'asserstoffes entwickelte Wärme erhitzt. Der Vortheil dieser Methode besteht in Mal darin, dass die Correctionen wegen Strahlung auf Null reducirt werden önnen, und zweitens darin, dass die specifische Wärme sich nicht als mittlere pecifische Wärme eines grösseren Temperaturintervalls ergiebt, sondern als die nittlere innerhalb weniger Grade. Die Resultate von THOMSON beziehen sich uf 18°. Im Folgenden sind die Resultate für Chlornatriumlösungen mitgetheilt.

Anzahl der Moleküle H_2O auf 1 Mol. NaCl n	Specifische Wärme c	Molekulargewicht von $NaCl + nH_2O$ P	Molekularwärme Pc	Differenz $Pc - n \times 18$ δ
10	0·791	58·5+ 180	188·5	+ 8·5
20	0·863	58·5+ 360	361·0	+ 1·0
30	0·895	58·5+ 540	536	— 4·0
50	0·931	58·5+ 900	892	— 8·0
100	0·962	58·5+1800	1778	—12·0
200	0·978	58·5+3600	3578	—22·0

Die letzte Verticalreihe zeigt, ebenso wie die früheren Versuche SCHÜLLER's, dass der Wasserwerth einer Lösung kleiner sein kann, als der Wasserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers; bei den vier zuletzt angegebenen Constructionen ist die Differenz $\delta = (Pc - n \cdot 18)$ negativ, d. h. die erwähnte Beziehung tritt hier ein. Aus der Differenz δ lässt sich die specifische Wärme der Lösung unmittelbar berechnen; es ist, wenn

$$P = m + n \cdot 18$$

gesetzt wird, wo m das Molekulargewicht des Salzes bezeichnet,

[1]) SCHÜLLER, POGG. Ann. 136, pag. 70. 1879.

[2]) J. THOMSON, POGG. Ann. 142, pag. 337. 1871.

$$c = \frac{\delta + n \times 18}{m + n \times 18}.$$

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von n und die entsprechenden Werthe von δ angegeben.

Substanz	m	Werthe von n: 5	7·5	10	15	20	25	30	50	65	100	200	Specifische Wärme für $n =$ 50	$n =$ 100
		Entsprechende Werthe von δ												
SO_2	80	+ 2·7	—	+ 2·0	—	+ 1·2	—	—	0	—	— 3	— 5	0·918	0·956
NO_3H	63	—	—	+ 6·6	—	— 0·9	—	—	— 4	—	— 6	— 3	0·930	0·963
HCl	36·5	—	—	— 17·8	—	— 21·9	—	—	— 27	—	— 30	— 39	0·932	0·964
$C_4H_6O_6$	150	—	—	+ 66	—	—	+ 63	—	+ 57	—	+ 56	+ 56	0·911	0·952
NaOH	40	—	+ 13·2	—	+ 2·2	—	—	— 7	— 15	—	— 19	— 22	0·942	0·968
KOH	56	—	—	—	—	—	—	— 18	— 24	—	— 30	— 35	0·916	0·954
NH_4OH	35	—	—	—	—	—	—	+ 33	+ 34	—	+ 33	—	0·999	0·999
NaCl	58·5	—	—	+ 8·5	—	+ 1·0	—	— 4	— 8	—	— 12	— 22	0·931	0·962
KCl	74·6	—	—	—	— 7·6	—	—	— 17·4	— 19	—	— 25	— 35	0·904	0·948
NH_4Cl	53·5	—	+ 8·3	+ 1·6	—	—	— 6.4	—	— 7	—	— 9	— 12	0·937	0·966
$NaNO_3$	85	—	—	+ 23·8	—	—	+ 11·7	—	+ 4	—	— 9	— 7	0·918	0·950
KNO_3	101	—	—	—	—	—	+ 8·4	—	+ 2	—	— 9	— 25	0·901	0·942
NH_4NO_3	80	+ 28·7	—	—	—	+ 18	—	—	+ 10	—	+ 8	—	0·929	0·962
Na_2CO_3	106	—	—	—	—	—	—	—	+ 1	—	— 22	— 50	0·896	0·933
Na_2SO_4	142	—	—	—	—	—	—	—	—	0	— 13	— 26	—	0·920
$(NH_4)_2SO_4$	132	—	—	—	—	—	—	+ 11	— 1	—	— 15	— 21	0·871	0·924
$MgSO_4$	120	—	—	—	—	— 3	—	—	— 26	—	— 39	— 59	0·857	0·917
$NaC_2H_3O_2$	82	—	—	—	—	+ 31	—	—	+ 21	—	+ 17	+ 20	0·938	0·965

Die Zahlen beweisen, dass die Werthe von δ mit wachsendem n abnehmen; für $n = 200$ sind die δ mit geringen Ausnahmen negativ; d. h. bei stärkerer Verdünnung ist der Wasserwerth der Lösung bei den meisten Substanzen geringer als der Wasserwerth des in der Lösung vorhandenen Wassers.

Ausser den oben angegebenen Substanzen hat J. Thomsen noch eine Reihe von Substanzen für $n = 200$ untersucht, deren Mittheilung wir hier unterlassen.

Marignac hat in zwei Arbeiten[1]) ebenfalls ausgedehnte Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen mitgetheilt. Die Resultate stimmen in den wesentlichen Punkten mit denen von J. Thomsen überein. Aus der ersten Arbeit ist das Resultat hervorzuheben, welches für Zuckerlösungen gefunden wurde. Die specifische Wärme dieser Lösungen lässt sich aus derjenigen des Wassers und des flüssigen Zuckers — letztere gleich 0·460 gesetzt — für alle Concentrationen nach der bekannten Formel berechnen. In der zweiten Arbeit, die ein grosses Beobachtungsmaterial für Concentrationen von 1 Molekül Salz auf 50 resp. 100 und 200 Moleküle Wasser enthält, sucht Marignac die Frage zu beantworten, welche Regelmässigkeiten sich zeigen, wenn man in einem Salz der Reihe nach eine Basis durch eine äquivalente Menge einer anderen Basis ersetzt, oder wenn man ebenso mit den Säuren verfährt. Obschon ein gewisser Zusammenhang unerkennbar sich kundgiebt, wie folgende Zusammenstellung der Molekularwärmen für Concentrationen, die auf 1 Mol. Salz 100 Mol. Wasser enthalten, zeigt,

---

[1]) Marignac, Ann. de chim. et de phys. (4) 22, pag. 385. (1871); Lieb. Ann. Suppl. 8, pag. 335; (5) 8, pag. 410. 1876.

	Molekularwärme		Molekularwärme
H_2SO_4	1812	H_2CrO_4	1807
K_2SO_4	1781	K_2CrO_4	1775
Na_2SO_4	1800	Na_2CrO_4 . . .	1793
$(NH_4)_2SO_4$ . .	1802	$(NH_4)_2CrO_4$ . .	1817

ıdet man doch aus der Gesammtheit der Resultate, dass die specifische e der Lösung nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängt, rn auch noch von anderen bisher nicht ergründeten Umständen. Man kann lb die Molekularwärme einer Lösung nicht allgemein als die Summe · Grössen darstellen, von denen die eine nur von der Basis, die andere nur er Säure abhängt.

ıer Satz, nach welchem die specifische Wärme der Lösungen geringer ist, er aus den Bestandtheilen berechnete Werth, hat, wie MARIGNAC nach- ıen, einige Ausnahmen: denn er findet sich nicht bestätigt bei den meisten ıuren Salzen.

:ine Vergleichung der von verschiedenen Forschern erhaltenen Wärmen ger Salzlösungen ist für einige Substanzen von WINKELMANN[1]) gegeben, der Vergleichung der Lösungswärmen der Salze bei verschiedenen Temperaturen ecifische Wärme berechnete. Im Folgenden sind einige Resultate mitgetheilt.

n der ser- le auf . Salz	Specifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der specifischen Wärmen $S^2) - W$	$T^3) - W$	Anzahl *n* der Wasser- moleküle auf 1 Mol. Salz	Specifische Wärme n. WINKELMANN	Differenz der specifischen Wärmen $S^2) - W$	$T^3) - W$
	Chlornatrium				Chlorkalium		
0	0·789	− 0·006	+ 0·002	15	0·762	+ 0·008	− 0·003
:0	0·857	− 0·007	+ 0·006	30	0·858	+ 0·012	− 0·008
0	0·895	− 0·010	± 0·000	50	0·908	+ 0·003	∸ 0·004
;0	0·932	− 0·010	− 0·001	100	0·950	+ 0·005	− 0·002
0	0·962	—	± 0·000	200	0·973	—	− 0·003
	Chlorammonium				Ammoniumnitrat		
10	0·781	− 0·012	− 0·003	20	0·856	—	+ 0·006
25	0·882	+ 0·013	− 0·001	50	0·929	—	+ 0·000
:0	0·934	+ 0·010	+ 0·003	100	0·956	—	+ 0·006
0	0·965	—	+ 0·001				
	Natriumnitrat				Kaliumnitrat		
10	0·764	+ 0·011	+ 0·005	25	0·837	+ 0·009	− 0·005
25	0·862	+ 0·018	+ 0·001	50	0·900	+ 0·016	+ 0·001
50	0·918	+ 0·015	± 0·000	100	0·944		− 0·002
0	0·955	—	− 0·005	200	0·969		− 0·003
0	0·977	—	− 0·002				

)ie Differenzen zwischen den Werthen von THOMSON und SCHÜLLER, die aus den oben angeführten Fällen unmittelbar ableiten lassen, sind am :en; kleiner sind die Differenzen $S - W$; am kleinsten die Differenzen W; die letzten betragen durchschnittlich 0·0026, d. h. etwa 0·3 %.

:. MATHIAS[4]) hat eine einfache Formel für hinreichend verdünnte Lösungen ;tellt, welche die Beobachtungen gut wiedergiebt. Bezeichnet man mit *c*

[1]) WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. 1. 1873.

[2]) S = SCHÜLLER, l. c.

[3]) T = J. THOMSON, l. c.

[4]) E. MATHIAS, Compt. rend. 107, pag. 524. 1888; Journ. de phys. 8, pag. 204. 1889.

die specifische Wärme des Lösungsmittels, mit n die Zahl der Aequivalente Lösungsmittels auf 1 Aequivalent des gelösten Körpers, so ist die specifi Wärme γ_n der Lösung

$$\gamma_n = \frac{a+n}{b+n} \cdot c$$

wo a und b zwei Constanten darstellen. Die Formel gilt, wenn n mindes gleich 25 ist. Die Werthe von a und b sind für einige Substanzen ı Mathias:

	a	b		a	b
SO_3OH . . .	2·5	7·3	NaCl	11·45	20
HCl	2·73	10·1	AzH_4Cl . . .	5·3264	12·5
NaOHO . . .	24·023	31·43	$NaOSO_3$ . .	18·51	28·1
KOOH . . .	12·326	22·564	$C_{12}H_{11}O_{11}$ . .	8·778	19·7

Um den Grad der Uebereinstimmung zu zeigen, soll die Berechnung zw wässriger Lösungen nach den Beobachtungen von J. Thomson durchge werden; es ist hier $c = 1$ zu setzen und man erhält:

Aequivalente Wasser auf 1 Aeq. NaCl	Specifische Wärme beob.	ber.	Differenz	Aequivalente Wasser auf 1 Aeq. HCl	Specifische Wärme beob.	ber.	Diffe
40	0·863	0·858	+ 0·005	40	0·855	0·853	+ 0
60	0·895	0·893	+ 0·002	100	0·932	0·933	− 0
100	0·931	0·929	+ 0·002	200	0·964	0·965	− 0
200	0·962	0·961	+ 0·001	400	0·979	0·982	− 0
400	0·978	0·977	+ 0·001				

Mathias macht darauf aufmerksam, dass die von ihm angegebene Fo eine Beziehung zum Woestyn'schen Gesetz[1]) zeigt.

Führt man die Bezeichnungen

	Spec. Wärme	Aequivalent-Gewicht	Zahl der Aequivalente
Lösungsmittel	c	e	n
Substanz	c_1	e_1	1
Lösung	γ_n		$n+1$

ein, so würde, wenn das Woestyn'sche Gesetz unmittelbar anwendbar wäre Gleichung bestehen:

$$\gamma_n (en + e_1) = cen + c_1 e_1.$$

Diese Gleichung ist nicht zutreffend; legt man aber dem gelösten Kö im gelösten Zustand ein neues Aequivalentgewicht E statt e_1 und eine specifische Wärme C statt c_1 bei, so erhält man nach dem Woestyn'schen G

$$\gamma_n (en + E) = cen + C \cdot E$$

und es lässt sich jetzt E und C so bestimmen, dass der von Mathias a stellten Gleichung genügt wird. Es ist nämlich

$$E = eb; \quad C = \frac{ac}{b}$$

Unter diesen Annahmen gilt daher das Woestyn'sche Gesetz bei genü starken ($n =$ oder $>$ 25) Verdünnungen. A. Winkelman

[1]) Richtiger wird dieses Gesetz das Joule'sche genannt. Vergl. pag. 349.

Specifische Wärme der Gase.

A. Specifische Wärme der Gase bei constantem Druck.

I. Methoden.

Die erste Untersuchung der specifischen Wärme der Gase rührt von CRAW-ıD[1]) her. Er benutzte die Mischungsmethode, indem er zwei grosse Behälter ı Weissblech, die in Grösse, Gewicht und Form vollständig übereinstimmten, ı denen der eine aber leer, der andere mit Gas gefüllt war, auf die Tempe-ır des siedenden Wassers erhitzte und sie dann in zwei gleichen Calorimetern ühlte. Aus der Erwärmung, welche die beiden Calorimeter erfahren, liess ı die specifische Wärme des in dem einen Behälter eingeschlossenen Gases echnen. Die bei dieser Methode erreichbare Genauigkeit ist indess nur sehr ng; denn der Wasserwerth des eingeschlossenen Gases ist gegenüber dem sserwerth des Behälters nur klein, so dass das Gas auch nur wenig zur Er-mung des Calorimeters beiträgt. Das von CRAWFORD gefundene Resultat für specifische Wärme der Luft ist nicht annähernd richtig; er findet die speci-he Wärme der Luft nämlich fast doppelt so gross, als diejenige des Wassers, ırend sie thatsächlich unter den Verhältnissen, unter denen CRAWFORD arbeitete, ıiger als ein Fünftel davon ist.

Die späteren Forscher benutzten in den meisten Fällen nicht die gewöhnliche ıchungsmethode, bei der eine abgeschlossene erwärmte Gasmasse in einem lorimeter abgekühlt wurde, sondern liessen vielmehr die erwärmten Gase das lorimeter durchströmen, um so grössere Gasmassen verwenden zu können l im Calorimeter eine Temperaturerhöhung zu erhalten, welche fast ausschliesslich rch die Gasmassen selbst hervorgerufen war. Ohne näher auf die einzelnen tersuchungen hier einzugehen[2]), möge folgende Uebersicht für einige Gase nügen.

Gase	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf gleiche Gewichte und auf Wasser gleich 1, nach					
	LAVOISIER und LA PLACE	CLEMEMT und DESONNES	DELAROCHE und BÉRARD	APJOHN	SUERMANN	DELARIVE und MARCET
ıft . . .	0·33	0·25	0·2669	0·7670	0·2940	
ickstoff . .			0·2754	0·2899	0·3135	0·2752
ıerstoff .	0·65		0·2361	0·1953	0·2750	0·2422
'asserstoff .		2·40	3·2936	5·6629	6·1892	3·8794
ɔhlensäure .		0·24	0·2210	0·2094	0·2124	0·1751

Von den hier angegebenen Werthen kommen diejenigen, welche durch ELAROCHE und BÉRARD ermittelt wurden, der Wahrheit am nächsten.

Die ausgedehntesten Untersuchungen über die specifische Wärme der Gase ırden von REGNAULT[3]) angestellt und zwar nach einer Methode, welche der von :LAROCHE und BÉRARD angewandten ganz ähnlich war. REGNAULT liess einen ısstrom, der auf eine bestimmte Temperatur erwärmt wurde, unter constantem uck durch das Calorimeter strömen und bestimmte dessen Temperaturänderung.

---

[1]) GEHLER's physik. Wörterb. X. I. Abth., pag. 683. 1841.

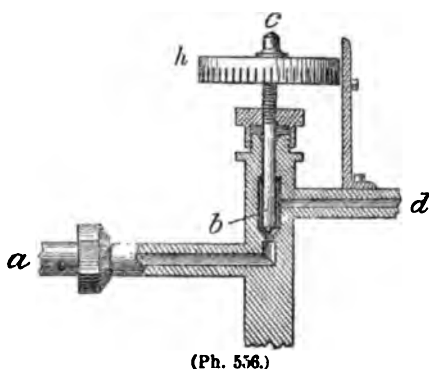
[2]) Eine genaue Darstellung findet man in GEHLER's phys. Wörterb. l. c. und in der histori-:n Uebersicht von REGNAULT's Arbeit über die specifische Wärme der Gase. Mémoires de . XXVI, pag. 7. 1862.

[3]) REGNAULT, Mémoires de l'Acad. XXVI, pag. 58. 1862.

Der von REGNAULT benutzte Apparat besteht im Wesentlichen aus vier Tl dem Aufbewahrungsgefäss für die Gase, dem Druckregulator, dem Erwärm apparat und dem Calorimeter.

Als Aufbewahrungsgefäss benutzte REGNAULT einen etwa 30 Liter fass Cylinder von 5 *mm* dickem Kupferblech, in dem die Gase durch eine I pumpe bis auf mehrere Atmosphären Druck comprimirt wurden. D: Volumen des Cylinders bekannt war, konnte aus dem Druck des Gases vo nach dem Versuche die ausgetretene und durch das Calorimeter geführte menge bestimmt werden. REGNAULT nahm hierbei Rücksicht auf die Abwei der Gase vom BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz.

Würde man das Gas aus dem Druckcylinder unmittelbar in das Erwärm gefäss und dann weiter in das Calorimeter haben eintreten lassen, so hätt Druck und die Geschwindigkeit des abfliessenden Gases mit wachsende eine Abnahme erfahren. Um dies zu vermeiden, schaltete REGNAULT einen I regulator ein, der in Fig. 556 abge ist. Das Gas tritt in die Röhre . fliesst durch den von dem Stift *b* gelassenen Raum in die Röhre , von da weiter zu dem Erwärmungsap Das obere Ende des Stiftes *bc* eine Schraube, welche luftdicht durch Drehung der Trommel *h* kar Stift gehoben und gesenkt werden. mittelbar hinter *d* ist ein Manc angebracht, in der Figur nicht gezei um den Druck des Gases vor den tritt in den Erwärmungsapparat zu m

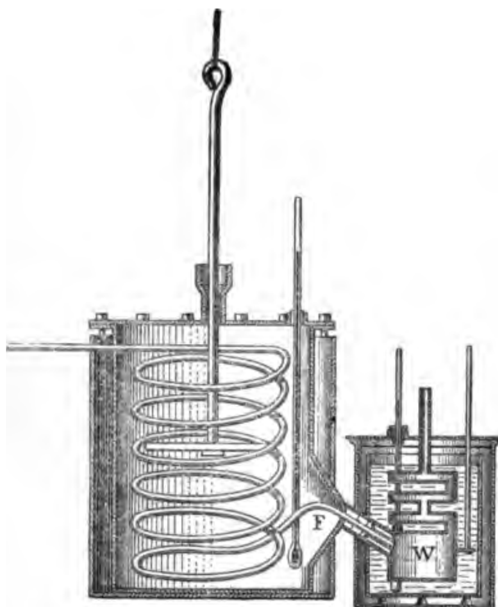


(Ph. 556.)

Es wird nun die Stellung des Stiftes *bc* so regulirt, dass während des g Versuches das Manometer selben Druck anzeigt.

Der Erwärmungsappar steht aus einem Oelbade, i chem sich eine Spirale von M oder Platin befindet, die inneren Durchmesser hat 10 *m* lang ist. Das Gas strömt diese lange Spirale erwärmt sich hierbei bi Temperatur des Oelbades. NAULT überzeugte sich h durch besonders angestellte suche.

Eine besondere Schwie besteht darin, das auf die peratur des Oelbades erw Gas ohne Temperaturernied in das Calorimeter zu f REGNAULT erreichte dies in f der Weise. Das Oelbad h der Austrittsstelle der Spirale bei *F* eine Ausbuchtung (Fig. 557); das End



(Ph. 557.)

Spiralrohres ist von einer Korkhülle umgeben, die das erwärmte Oelbad mit dem Calorimeter wasserdicht verbindet. In der Korkhülle ist ferner ein kleines Glasrohr befestigt, welches das durchtretende Gas in ein besonderes Abkühlungsgefäss *W* gasdicht überführt. Dies Abkühlungsgefäss, welches in dem Calorimeter sich befindet, besteht aus vier übereinander gestellten kleinen Kästen, von denen jedes höhere mit dem darunter befindlichen durch eine Röhre verbunden ist. Der Innenraum eines jeden Kastens ist durch eingesetzte Zwischenwände in eine Spirale ausgebildet, sodass die vier Kasten zusammen eine Spirale von bedeutender Länge und dadurch auch von grosser Oberfläche vertieten. Von dem obersten Kasten geht eine oben offene Röhre in die freie Luft. Während das Gas durch die Kästen strömt, giebt es seine überschüssige Wärme an das Calorimeter ab, indem es sich bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlt. Auf die Correctionen, welche an den Beobachtungen noch anzubringen sind, gehen wir hier nicht ein und bemerken nur noch, dass der Wasserwerth des Calorimeters mit Wasser und Zubehör 660 *g* betrug, dass ferner die durch das Calorimeter durchgeführten Gasmassen sehr bedeutende waren. Das Gewicht der durchgeführten Luft betrug in den einzelnen Versuchen (es wurden absichtlich sehr verschiedene Mengen verwandt) zwischen 30 und 235 *g*.

E. WIEDEMANN[1]) hat später mit viel geringeren Mitteln, als sie REGNAULT zur Verfügung standen, die specifische Wärme einer Reihe von Gasen untersucht und Werthe erhalten, welche den REGNAULT'schen an Genauigkeit nicht nachstehen. WIEDEMANN benutzte ein viel kleineres Calorimeter als REGNAULT (der Wasserinhalt betrug etwa 60 *gr*) und konnte demnach auch mit kleineren Gasmengen arbeiten. Die Erwärmung und Abkühlung des Gases geschah nicht in Spiralen, sondern in kleinen Röhren oder Cylindern, die mit gut leitenden Metallspähnen angefüllt waren. Hierdurch wurde eine grosse Metalloberfläche erzielt, mit der das Gas in Berührung trat, ohne dass die Dimension des Apparates selbst eine grosse wurde. Der Erhitzungapparat bestand aus einem dünnwandigen kupfernen Cylinder, der einen Durchmesser von 4 *cm* und eine Länge von 11 *cm* hatte, und der mit feinen Kupferdrehspähnen dicht gefüllt war. Dieser Cylinder war, mit einem Zu- und Ableitungsrohr versehen, in einem mit Wasser oder Paraffin gefüllten Bade, das auf die gewünschte Temperatur erhitzt wurde, befestigt. Die Verbindung des Erhitzungsapparates mit dem Abkühlungsgefäss im Calorimeter war ähnlich wie bei REGNAULT hergestellt, dagegen hatte das Abkühlungsgefäss bei WIEDEMANN eine näher anzugebende Einrichtung. Dasselbe bestand nämlich aus drei verticalen silbernen Röhren von 41 *mm* Höhe und 1 *mm* Weite, die dicht mit Silberdrehspähnen gefüllt und durch enge horizontale Röhrchen derart mit einander verbunden waren, dass das eintretende Gas die drei vertical gestellten Röhren nach einander durchströmen musste, um das System zu verlassen. WIEDEMANN überzeugte sich durch besondere Versuche, dass das Gas in dem Erhitzungsapparat die Temperatur des Bades erhielt und dass es ferner in dem Abkühlungsgefäss sich bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlte.

Die angegebene Methode von E. WIEDEMANN liefert ebenso wie diejenige von REGNAULT die specifische Wärme des Gases bei constantem Druck, d. h. sie liefert diejenige Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Gewichtseinheit eines Gases um 1° zu erwärmen, wenn das Gas sich so ausdehnen kann, dass der Druck unverändert bleibt.

---

[1]) E. WIEDEMANN, POGG. Ann. 157, pag. 1. 1876.

II. Abhängigkeit von der Temperatur.

Untersuchungen von REGNAULT und E. WIEDEMANN.

REGNAULT untersuchte zunächst die Abhängigkeit der specifischen W der Luft von der Temperatur, indem er die Anfangstemperatur der Luft va Es ergab sich

Die mittlere specifische Wärme bei constantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0·23771	— 30° und + 10°
0·23741	0° und + 100°
0·23751	0° und + 200°.

Die Werthe beziehen sich auf Wasser von etwa 10—20° gleich 1 weichen so wenig von einander ab, dass man schliessen darf, dass inne der vorliegenden Temperaturgrenzen die specifische Wärme der Luft voı Temperatur unabhängig ist. REGNAULT bemerkt dabei ausdrücklich, das Temperatur nach dem Luftthermometer gemessen ist.

Auch der Wasserstoff zeigte das gleiche Resultat, denn während die fische Wärme zwischen 0° und 200° gleich 3·409 gefunden wurde, ergab zwischen —30° und + 10° der Werth zu 3·3996. Die Werthe zeigen ei nahe Uebereinstimmung, dass die specifische Wärme des Wasserstoffs zwi —30 und 200° als constant zu betrachten ist.

Dagegen zeigte die Kohlensäure nach REGNAULT's Beobachtungen ei trächtliches Wachsthum der specifischen Wärme mit der Temperatur. I gab sich:

Die mittlere specifische Wärme der Kohlensäure bei constantem Druck	zwischen den Temperaturgrenzen
0·18427	— 30° und + 10°
0·20246	+ 10° und + 100°
0·21692	+ 10° und + 210°

Bezeichnet man mit λ die Wärmemenge, die nöthig ist, um die Gew einheit Kohlensäure von — 30 bis + t^{c} zu erwärmen, so kann maı REGNAULT setzen

$$\lambda_{-30\cdot t} = A(t + 30) + B(t + 30)^2 - C(t + 30)^3.$$

Für $t = 10$ wird

$$\lambda_{-30\cdot 10} = 0{\cdot}18427 \times 40 = 7{\cdot}3708.$$

Für $t = 100$ wird

$$\lambda_{-30\cdot 100} = 7{\cdot}3708 + 0{\cdot}20246 \times 90 = 25{\cdot}5922.$$

Für $t = 200$ wird

$$\lambda_{-30\cdot 200} = 7{\cdot}3708 + 0{\cdot}21692 \times 190 = 50{\cdot}7548.$$

Aus den drei Gleichungen für λ erhält man die Constanten A, B u und zwar

$$\log A = 0{\cdot}2513462 - 1$$
$$\log B = 0{\cdot}1640823 - 4$$
$$\log C = 0{\cdot}5545931 - 8.$$

Die specifische Wärme bei der Temperatur t erhält man aus der Gleichung nach der Formel:

$$\frac{d\lambda}{dt} = A + 2B(t + 30) - 3C(t + 30)^2 .$$

Hieraus ergiebt sich die

specifische Wärme der Kohlensäure	bei
0·1870	0°
0·2145	100°
0·2396	200°

Die specifische Wärme der Kohlensäure nimmt also in dem Intervall von bis 200° um 28§ zu.

Ein ähnliches Resultat hat auch E. WIEDEMANN erhalten. Ausser Kohlenure wurden noch Kohlenoxyd, Aethylen, Stickstoffoxydul und Ammoniak in rer Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Resultate WIEDEMANN's nd in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Gas	bei 0°	bei 100°	bei 200°	Zuwachs der specifischen Wärme von 0° bis 200°, ausgedrückt in Procenten
ft	0·2389	—	—	0·00
asserstoff	3·410	—	—	0·00
ohlenoxyd . . .	0·2426	0·2426	0·2426	0·00
ohlensäure . . .	0·1952	0·2169	0·2387	22·28
ethylen	0·3364	0·4189	0·5015	49·08
ickstoffoxydul . .	0·1983	0·2212	0·2442	23·15
nmoniak	0·5009	0·5317	0·5629	12·38

Die Resultate stimmen, soweit eine Vergleichung mit den REGNAULT'schen obachtungen möglich ist, mit diesen gut überein.

E. WIEDEMANN hebt hervor, dass die Aenderungen der specifischen Wärmen r Gase mit der Temperatur sich nicht aus der Abweichung derselben vom OYLE-MARIOTTE'schen Gesetze erklären lassen. Man erhält nämlich[1]) für das rhältniss von $\frac{P_0 \cdot V_0}{P_1 \cdot V_1}$, welches nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetze eich 1 sein sollte, für Drucke von 1 resp. 2 Atm.

	$\frac{P_0 \cdot V_0}{P_1 \cdot V_1}$
Kohlenoxyd	1·0029
Kohlensäure	1·0072
Aethylen	1·0056
Stickstoffoxydul . . .	1·0065
Ammoniak	1·0188

Das Ammoniak zeigt also von den vier Gasen die grösste Abweichung vom OYLE-MARIOTTE'schen Gesetz, dabei aber nach den obigen Versuchen, abgesehen omKohlenoxyd, die geringsteAenderung der specifischenWärme mit derTemperatur.

Ferner lässt sich, wie E. WIEDEMANN betont, die Aenderung der specifischen ärme der Gase mit wachsender Temperatur nicht aus dem Einflusse eines in em Gase vorhandenen Elementes, etwa des Kohlenstoffs oder des Stickstoffs, rklären. Denn der Stickstoff zeigt, wie die Versuche REGNAULT's mit Luft beeisen, wenigstens bis 200° keine Aenderung der specifischen Wärme mit der emperatur; andererseits ist zwar durch die Untersuchungen von H. F. WEBER ewiesen, dass der Kohlenstoff in fester Form eine sehr starke Aenderung mit er Temperatur besitzt, diese Eigenschaft überträgt sich aber nicht auf alle ohlenstoffverbindungen, wie die von E. WIEDEMANN erhaltenen Resultate mit ohlenoxyd beweisen, dessen specifische Wärme von der Temperatur unab-

[1]) Vergl. Bd. I. d. Handb., pag. 508 u. 513.

hängig gefunden wurde. — Am ehesten lässt sich die Aenderung der specifischen Wärme mit der Temperatur aus einer allmählich fortschreitenden Dissociation erklären, die in niedrigen Temperaturgraden vorerst nur in einer Lockerung der Moleküle besteht, welche einem Wärmeverbrauch entspricht.

Ueber die specifische Wärme der Gase in sehr hohen Temperaturen wird später berichtet.

III. Resultate von Regnault.

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungsresultate von Regnault. Die specifischen Wärmen sind die mittleren zwischen etwa 20 und 200°. Die Temperatur im Calorimeter stieg von etwa 10 bis 20°, die specifische Wärme des Wassers in diesem Temperaturintervall ist gleich 1 gesetzt. Ausser der specifischen Wärme ist die Dichtigkeit der Gase, bezogen auf Luft gleich 1, und das Produkt dieser Dichtigkeit und der specifischen Wärme angegeben.

Gase	Formel	Dichtigkeit bezogen auf Luft Luft gleich 1 I	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser gleich 1 II	Produkt aus I und II III
Luft		1	0·2375	0·2375
Stickstoff	N_2	0·9713	0·2438	0·2365
Sauerstoff	O_2	1·1056	0·2175	0·2405
Wasserstoff	H_2	0·0692	3·4090	0·2359
Chlor	Cl_2	2·4502	0·1210	0·2964
Brom	Br_2	5·4772	0·0555	0·3029
Kohlenoxyd	CO	0·9673	0·2450	0·2376
Stickoxyd	NO	1·0384	9·2317	0·2406
Chlorwasserstoff	HCl	1·2596	0·1845	0·2333
Stickoxydul	N_2O	1·5241	0·2262	0·3447
Schwefelwasserstoff	H_2S	1·1747	0·2432	9·2857
Kohlensäure	CO_2	1·5201	0·2169	0·3307
Schweflige Säure	SO_2	2·2113	0·1544	0·3414
Ammoniak	NH_3	0·5894	0·5084	0·2996
Grubengas	CH_4	0·5527	0·5929	0·3277
Aethylen	C_2H_4	0·9672	0·4045	0·3909
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2·2269	0·2238	0·6096

Die letzte Venticalspalte, welche das Produkt aus specifischer Wärme und specifischem Gewicht darstellt, giebt die specifische Wärme gleicher Volumina der verschiedenen Gase an, und da gleiche Volumina nach dem Avogadro'schen Gesetz eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so sind die Zahlen der letzten Reihe der Molekularwärme der einzelnen Gase proportional. Wir werden hierauf später zurückkommen.

Regnault zeigte ferner, dass eine Vermehrung des Druckes bis etwa 12 Atm. keinen bemerkbaren Einfluss auf die specifische Wärme von Luft und Wasserstoff ausübte. Auch die Kohlensäure scheint sich ebenso wie Luft und Wasserstoff in dieser Beziehung nach den Versuchen Regnault's zu verhalten. Die Gewichtseinheit eines Gases bedarf hiernach immer der gleichen Wärmemenge zur Temperaturerhöhung von 0° auf 1°, gleichgültig unter welchem Anfangsdrucke das Gas steht.

Indessen ist in neuerer Zeit durch J. Joly nachgewiesen, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen für Luft und Kohlensäure mit wachsender Dichtigkeit wächst; wir werden diese Versuche später genauer behandeln.

B. Specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen.

Die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen lässt sich nur schwer beobachten, weil der Wasserwerth eines in einer Hülle unter normalem Druck eingeschlossenen Gases immer sehr klein ist im Verhältniss zu dem Wasserwerth der Hülle selbst. Indessen lässt sich die specifische Wärme bei constantem Volumen auf indirektem Wege bestimmen. Zunächst ist einleuchtend, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss, als bei constantem Druck. Denn bei der Erwärmung unter constantem Druck ist in Folge der Volumenvergrösserung und der dadurch bedingten Zurückschiebung eines äusseren Druckes eine nach aussen zu leistende Arbeit erforderlich, welche bei der Erwärmung unter constantem Volumen fortfällt.

a) Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen mit Hilfe des mechanischen Aequivalents der Wärme.

Ist die Wärmemenge, welche zur äusseren Arbeitsleistung nothwendig ist, wenn 1 g eines Gases bei constantem Druck um 1° erwärmt wird, gleich Q, so ist die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck c_p und bei constantem Volumen c_v dieser Wärmemenge gleich[1]), also

$$c_p - c_v = Q.$$

Ist v_0 das Volumen des Gases bei 0°, α der Ausdehnungscoëfficient, so ist

$$v_0 \alpha$$

die Volumvergrösserung, die das Gas bei der Temperaturerhöhung um 1° erfährt. Die hierbei geleistete äussere Arbeit ist

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha = R$$

wenn p_0 der Druck des Gases pro Flächeneinheit bezeichnet. Die zu dieser Arbeitsleistung verbrauchte Wärmemenge Q ist daher

$$Q = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A,$$

wenn A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit bezeichnet. Man hat deshalb

$$c_p - c_v = p_0 v_0 \alpha A = R A \tag{3}$$

und hieraus lässt sich c_v berechnen.

Im absoluten Maasssystem ist[2])

$$\frac{1}{A} = 423{\cdot}2 \times 10^5 \, g\,cm^2\,sec^{-2},$$

wenn als Wärmeeinheit der hundertste Theil derjenigen Wärme gewählt wird die nöthig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 100° zu erwärmen.

Geht man von dem Druck einer Atmosphäre aus, so ist in absolutem Maass[3])

$$p_0 = 1013{\cdot}2 \times 10^3 \, g \cdot cm^{-1}\,sec^{-2}.$$

Legt man ferner die Luft der Berechnung zu Grunde, so ist das Volumen

$$v_0 = 773{\cdot}1 \; cbcm$$

gleich dem Volumen, welches 1 g Luft unter dem Drucke einer Atmosphäre bei 0° einnimmt.

---

1) Es ist hierbei vorausgesetzt, dass die etwaige innere Arbeit, die bei der Erwärmung des Gases zu leisten ist, für c_p und c_v gleich ist.

2) Siehe pag. 336 d. B., wo $\frac{1}{A} = J$ angegeben ist.

3) Der Druck einer Atmosphäre (760 mm Quecksilbersäule von 0°) ist mit dem Werthe g der Beschleunigung veränderlich; der oben angegebene Werth gilt für 45° geogr. Breite am Meeresspiegel.

Mit dem Ausdehnungscoëfficienten $\alpha = 0{\cdot}00367$ wird daher

$$p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0{\cdot}06795$$

und damit[1])

$$c_v = c_p - 0{\cdot}06795. \qquad ($$

Der von REGNAULT angegebene Werth 0·2375 von c_p für Luft bezieht s auf Wasser von etwa 15° als Einheit. Bei der Bestimmung des Werthes von A die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0° und 100° als Einl vorausgesetzt; mit dieser Einheit[2]) wird die specifische Wärme des Wassers 15° gleich 0·9894. Berücksichtigt man dies, so erhält man statt 0·2375 den W

$$c_p = 0{\cdot}2375 \cdot 0{\cdot}9894 = 0{\cdot}2350$$

und damit $c_v = 0{\cdot}1670$.

Wendet man die Gleichung (3) nicht auf Luft, sondern auf ein anderes an, so ändert sich auf der rechten Seite der Gleichung nur α und v_0, und s man von den kleinen Differenzen ab, die die Ausdehnungscoëfficienten der schiedenen Gase zeigen, so ändert sich nur v_0. Bezeichnet man das Volu eines Gases (1 g des Gases unter dem Druck einer Atmosphäre bei 0°) v_0' so ist

$$v_0' = \frac{v_0}{d'},$$

wenn d' die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft als Einheit darstellt.

Man hat daher allgemein

$$c_p - c_v = \frac{0{\cdot}06795}{d'}$$

oder

$$(c_p - c_v)\, d' = 0{\cdot}06795$$

d. h. die Differenz der specifischen Wärmen multiplicirt mit der Dichtigkeit für alle Gase gleich. Das gleiche Resultat ergiebt sich unmittelbar in folge Weise. Das Produkt aus specifischer Wärme und Dichtigkeit stellt die specifi Wärme für gleiche Volumina der Gase dar. Die Differenz $(c_p - c_v)\, d'$ s deshalb die Wärme dar, die bei der Ausdehnung gleicher Gasvolumina un zur äusseren Arbeitsleistung verbraucht wird. Dass diese Arbeitsleistung von Natur der Gase unabhängig ist, ist selbstverständlich, sobald die Ausdehnu coëfficienten der verschiedenen Gase, wie es oben geschehen ist, gleich ge werden.

Da das Molekulargewicht m eines Gases gleich

$$m = d' \times 28{\cdot}88$$

ist, so wird

$$(c_p - c_v)\, m = 0{\cdot}06795 \times 28{\cdot}88 = 1{\cdot}962.$$

Die Differenz der specifischen Wärmen, multiplicirt mit dem Molekulargew des Gases, ist für alle Gase gleich gross und ungefähr gleich 2 Grammcalor

2) Bestimmung des Verhältnisses $\varkappa$ der beiden specifischen Wärr durch Ermittelung der Schallgeschwindigkeit.

Eine zweite indirekte Bestimmung der specifischen Wärme bei constan Volumen ist durch die Ermittelung des Verhältnisses der specifischen Wär möglich.

---

[1]) Es ist vielleicht nicht überflüssig, die entsprechende Rechnung in conventionellem M durchzuführen; das Endresultat bleibt dasselbe. Es ist $\frac{1}{A} = 431{\cdot}4$ Kilogrammmeter; $p = 1$ Kilogramm per Quadratmeter; $v_0 = 0{\cdot}7731$ Cubikmeter; $\alpha = 0{\cdot}00367$. Mit diesen We wird gleichfalls $p_0 v_0 \alpha A = 0{\cdot}06795$.

[2]) Siehe pag. 340 d. B.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in einem Gase ist[1]) durch die Formel

$$\omega = \sqrt{\frac{p}{\delta}} \cdot \sqrt{\varkappa}$$

gegeben; es bedeutet hier p den Druck, δ die Dichtigkeit des Gases[2]), $\varkappa$ das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei constantem Volumen; es ist daher

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v}.$$

Aus der obigen Gleichung erhält man

$$\varkappa = \frac{\omega^2 \cdot \delta}{p}. \tag{5}$$

Berechnet man aus dieser Gleichung den Werth von $\varkappa$ für Luft bei 0° und bei dem Druck von 1 Atm., so ergiebt sich zunächst eine Schwierigkeit da die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in der Luft nach den verschiedenen Beobachtern nicht unbedeutende Differenzen zeigt. Nimmt man den Mittelwerth[3]) des von SCHRÖDER VAN DER KOLK aus den Beobachtungen von MOLL und VAN BEEK berechneten Werthes $\omega = 332 \cdot 77\ m$ und des von REGNAULT erhaltenen Werthes $\omega = 330 \cdot 71\ m$, so findet man

$$\omega = 33174\ cm \cdot sec^{-1}.$$

Ferner ist in absoluten Einheiten

$$p = 1013 \cdot 2 \times 10^3\ g\ cm^{-1}\ sec^{-2}$$
$$\delta = 0 \cdot 0012932\ g\ cm^{-3}.$$

Hiermit wird nach Gleichung (5)

$$\varkappa = 1 \cdot 4047$$

und daher

$$c_v = \frac{c_p}{\varkappa} = \frac{0 \cdot 2350}{1 \cdot 4047} = 0 \cdot 1673,$$

welcher mit dem früher abgeleiteten Werthe 0·1670 nahe übereinstimmt.

Durch die KUNDT'sche Methode[4]) der Staubfiguren lässt sich sehr leicht das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit für zwei Gase bestimmen. Bezeichnet man für zwei Gase die einzelnen Grössen durch die Indices 1 und 2, so erhält man aus Gleichung (5):

$$\varkappa_2 : \varkappa_1 = \omega_2^2\, \delta_2 : \omega_1^2\, \delta_1,$$

und daher:

$$\varkappa_2 = \varkappa_1 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 \frac{\delta_2}{\delta_1}. \tag{6}$$

Kennt man daher für ein Gas den Werth von $\varkappa_1$, so liefert die Methode von KUNDT durch die Bestimmung der Grösse $\frac{\omega_2}{\omega_1}$, die sie unmittelbar abzuleiten gestattet, die Grösse $\varkappa_2$, sobald $\frac{\delta_2}{\delta_1}$ bekannt ist. In dieser Weise ist von KUNDT

1) Vergl. Bd. I dieses Handb., pag. 798.

2) Da δ in dem gleichen Maasse wächst wie p, so ist für ein Gas der Quotient $\frac{p}{\delta}$ bei constanter Temperatur eine constante Grösse; die Schallgeschwindigkeit ist also unabhängig vom Druck.

3) Vergl. Bd. I. dieses Handb., pag. 803.

4) KUNDT, POGG. Ann. 127, pag. 487. 1865; 135, pag. 347. 1868. Siehe auch dieses Handb. Bd. I, pag. 756 u. 820.

und WARBURG[1]) das Verhältniss der specifischen Wärmen für Quecksilber bestimmt; es wurde gefunden[2])

$$\varkappa = 1\cdot6666.$$

Eine ausgedehnte Untersuchung über die Schallgeschwindigkeit in de wurde durch H. KAYSER[3]) angestellt und zwar nach der KUNDT'schen Me Die Schallgeschwindigkeit bei 0° ist

$$\omega = \frac{N \cdot \lambda}{\sqrt{1 + \alpha \cdot t}},$$

wenn N die Schwingungszahl des Tones, dessen Wellenlänge bei t^0 darstellt und α den Ausdehnungscoëfficienten der Luft bezeichnet. K benutzte hohe Töne, also grosse Schwingungszahlen, fand aber trotzdem, selbst Röhren von 82 *mm* Durchmesser noch einen Einfluss der Röhre zeigten. Durch die Combination seiner mit verschieden weiten Röhren führten Versuche konnte KAYSER den Einfluss der Röhrenweite eliminire fand so für Luft bei 0° 33250 *cm*, während der direkt beobachtete Wert

---

[1]) KUNDT u. WARBURG, POGG. Ann. 157, pag. 353. 1876.

Sobald $\varkappa = \frac{c_p}{c_v}$ bekannt ist, lässt sich in folgender Weise die specifische Wärme sel leiten. Nach Gleichung (4) ist

$$(c_p - c_v) d' = a,$$

wo a eine Constante und d' die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft als Einh deutet. Daraus folgt

$$c_v = \frac{a}{d'(\varkappa - 1)}.$$

Die so bestimmte specifische Wärme c_v bezieht sich auf die Gewichtseinheit des Führt man die Bezeichnung

$$c_v' = c_v \cdot d'$$

ein, so erhält man in c_v' die specifische Wärme, bezogen auf dasjenige Volumen, welc Volumen der Gewichtseinheit Luft darstellt; es ist aber

$$c_v' = \frac{a}{\varkappa - 1}.$$

Setzt man nun für Luft

$$c_p = 0\cdot2375; \quad c_v = 0\cdot1690,$$

so wird

$$c_p - c_v = 0\cdot0685 = a.$$

Für Quecksilberdampf wird hiermit

$$c_v = \frac{0\cdot0685}{0\cdot6666} = 0\cdot1027,$$

und dies ist der Werth, der pag. 368 l. c. von KUNDT und WARBURG angegeben ist. D Quecksilberdampf

$$d' = \frac{200}{28\cdot88} = 6\cdot925$$

ist, so wird

$$c_v = \frac{0\cdot1027}{6\cdot925} = 0\cdot0148$$

und damit

$$c_p = 0\cdot0247.$$

Setzt man dagegen entsprechend Gleichung (4)

$$a = 0\cdot06795,$$

so wird für Quecksilberdampf

$$c_v' = 0\cdot1019; \quad c_v = 0\cdot0147; \quad c_p = 0\cdot0245.$$

[2]) In Folge einer Correction, auf welche STRECKER (WIED. Ann. 13, pag. 28. 1881 merksam gemacht hat, ist der von KUNDT und WARBURG ermittelte Werth um etwa 0· vergrössern; man erhält damit $\varkappa = 1\cdot675$.

[3]) H. KAYSER, WIED. Ann. 2, pag. 218. 1877.

eitesten Röhre 33164·6 *cm* geliefert hatte. Mit dem Werthe 33250 *cm* wird
= 1·4106.

WÜLLNER[1]) hat nach der KUNDT'schen Methode der Staubfiguren das Verältniss der specifischen Wärmen der Gase für verschiedene Temperaturen nd zwar für 0° und 100° bestimmt. Er fand für die Schallgeschwindigkeit der Luft 33189·8 *cm* bei 0°. Da aber die Röhrenweite nur etwa 30 *mm* etrug, ist nach den Versuchen von KAYSER dieser Werth wahrscheinlich etwas i klein. Die Gleichung (5) liefert aus der Schallgeschwindigkeit das Verältniss $\varkappa_0$ der beiden specifischen Wärmen bei 0°. In entsprechender Weise ndet man durch die Beobachtung bei 100° die Grösse $\varkappa_{100}$. STRECKER[2]) hat emerkt, dass die beobachteten Werthe WÜLLNER's, welche sich auf 100° beehen, einer kleinen Correction bedürfen, weil WÜLLNER die Wellen, welche ch bei 100° gebildet hatten, nach der Abkühlung des Rohres bei der Zimmeremperatur gemessen hatte. Da sich das Glas in Folge der Abkühlung zusammenieht, sind die direkt von WÜLLNER beobachteten Wellenlängen zu klein; dieselben müssen mit 1·0008 multiplicirt werden, um die wahre Wellenlänge bei 100° zu rhalten; daraus folgt ferner, dass $\varkappa_{100}$ *mm* 0·16$\frac{0}{0}$ von WÜLLNER zu klein angeeben ist[3]). Die Beobachtungen von WÜLLNER beziehen sich auf Luft, Kohlenxyd, Kohlensäure, Stickoxydul, Ammoniak und Aethylen.

STRECKER[4]) hat gleichfalls nach der Methode der KUNDT'schen Staubfiguren as Verhältniss der specifischen Wärmen für einige Substanzen bestimmt; es urde die Wellenlänge eines und desselben Tones in Luft und dem zu unterichenden Gase gemessen, wie es auch von KUNDT und WARBURG beim Quecklberdampf geschehen war. STRECKER untersuchte Chlor, Brom, Jod und einige erbindungen dieser Substanzen.

) Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen aus der adiabatischen Zustandsänderung.

Eine dritte Methode zur Bestimmung des Verhältnisses der specifischen Wärmen und damit der specifischen Wärme bei constantem Volumen ergiebt ich aus der adiabatischen Zustandsänderung eines Gases. Aus der Gleichung

$$dQ = c_v \cdot d\theta + Apdv,$$

n welcher dQ die zugeführte Wärmemenge, c_v die specifische Wärme bei contantem Volumen, $d\theta$ die Temperaturerhöhung, A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, p der Druck, dv die Volumänderung bezeichnet, folgt, wenn man

$$pv = p_0 v_0 \alpha \cdot \theta = R\theta$$

insetzt, wo θ die absolute Temperatur bezeichnet,

$$dQ = c_v \cdot d\theta + \frac{AR\theta}{v} dv.$$

Diese Gleichung, welche allgemein den Zusammenhang zwischen der zugeührten Wärmemenge einerseits und der Temperatur- und Volumänderung andererseits darstellt, giebt unmittelbar die Beziehung der adiabatischen Zustandsänderung, ei welcher weder Wärme zu- noch abgeführt wird, wenn man dQ gleich Null etzt. Man erhält dann

$$-c_v \cdot \frac{d\theta}{\theta} = A \cdot R \cdot \frac{dv}{v}.$$

---

1) WÜLLNER, WIED. Ann. 4, pag. 321. 1878.
2) STRECKER, WIED. Ann. 13, pag. 28. 1881.
3) WÜLLNER, Experimentalphys. III. Bd. pag. 523, 1885.
4) STRECKER, l. c. und WIED. Ann. 17, pag. 85. 1882.

Setzt man voraus, dass die Werthe θ_0, p_0, v_0 zusammengehören und eben die Werthe θ_1, p_1, v_1, so liefert die Integration

$$log \frac{\theta_0}{\theta_1} = \frac{A \cdot R}{c_v} log \frac{v_1}{v_0}.$$

Mit Berücksichtigung der Gleichung

$$c_p - c_v = A \cdot R,$$

aus der

$$\frac{A \cdot R}{c_v} = \frac{c_p}{c_v} - 1 = \varkappa - 1$$

folgt, hat man

$$log \frac{\theta_0}{\theta_1} = (\varkappa - 1) \, log \frac{v_1}{v_0}$$

oder

$$\frac{\theta_0}{\theta_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa - 1}. \tag{7}$$

Aus der Gleichung

$$p_0 v_0 = R\theta_0; \quad p_1 v_1 = R\theta_1$$

findet man leicht

$$\left(\frac{\theta_0}{\theta_1}\right)^{\varkappa} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{\varkappa - 1} \tag{7a}$$

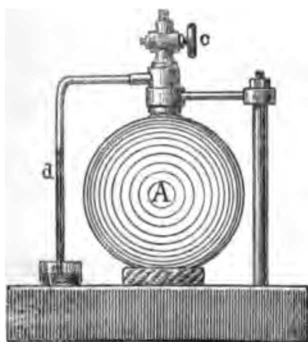
und

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{\varkappa}. \tag{7b}$$

Die Gleichungen (7) bis (7b) geben die Beziehungen an, welche zwischen Temperatur, Druck und Volumen bestehen, wenn das Gas ohne Wärmezufuhr oder Abfuhr zusammengedrückt wird oder sich ausdehnt.

Da in die obigen Gleichungen $\varkappa$, das Verhältniss der specifischen Wärmen, eingeht, so kann die adiabatische Zustandsänderung eines Gases dazu dienen, $\varkappa$ zu bestimmen. In dieser Art ist zuerst ein Versuch von CLEMENT und DESORMES[1], ausgeführt, später von WELTER, MASSON, WEISSBACH und HIRN und in neuerer Zeit von RÖNTGEN sowie von LUMMER und PRINGSHEIM.

Der Apparat, dessen sich CLEMENT und DESORMES bedienten, bestand aus einem Ballon A von etwa 20 Liter Inhalt, der an seinem oberen Ende einen Hahn c mit weiter Oeffnung und seitlich ein Manometer d besass. Der Ballon A wird vor dem Versuche mit einer Luftpumpe verbunden, um eine Druckverminderung zu erzeugen; diese wird durch das Manometer d angezeigt. Der Ballon wird dann einige Zeit einer möglichst constanten Zimmertemperatur ausgesetzt und darauf der Hahn c geöffnet. Durch den Hahn dringt Luft so lange in den Apparat ein, bis der Druck im Innern des Apparates gleich dem äusseren Luftdruck geworden ist. Da der Hahn eine weite Durchbohrung besitzt, dauert dies weniger als 1 *sec.* Der Hahn c wird dann geschlossen, der Druck der Luft im Innern des Ballons nimmt langsam ab und in Folge dessen steigt die Flüssigkeit in dem Manometer bis zu einer Höhe h_1, die kleiner ist als die Höhe h, die das Manometer vor der Hahnöffnung zeigte. Die Druckverminderung nach erfolgtem Hahnschluss beruht darauf, dass in Folge des Eindringens



(Ph. 558.)

[1]) CLEMENT u. DESORMES, Journ. de Phys. 89, pag. 333.

r äusseren Luft die in dem Ballon befindliche Luft comprimirt und dadurch wärmt wird. Nach dem Hahnschluss kühlt sich die Luft wieder auf die Temratur der Umgebung ab, in Folge dessen nimmt der Druck ab und die üssigkeit im Manometer steigt so lange, bis Temperaturgleichheit eingeeten ist.

Setzt man voraus, dass während der Zeit, in welcher der Hahn offen ist, e Luft in dem Ballon keine Wärme nach aussen abgiebt, so lässt sich durch n eben beschriebenen Versuch mit Hilfe der Gleichung

$$\frac{p_0}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{\varkappa}$$

e Grösse $\varkappa$ bestimmen.

Der Barometerstand sei b, dann ist der Anfangsdruck p_0 der Luft gleich $— h$); der Enddruck p_1, auf den es hier ankommt, ist im Moment des Hahnhlusses erreicht und daher gleich b. Man hat desshalb

$$\frac{p_0}{p_1} = \frac{b-h}{b}.$$

Um das Volumverhältniss $\frac{v_1}{v_2}$ zu finden, werde vorausgesetzt, dass v_0 das olumen des Ballons sei. Das Anfangsvolumen ist dann v_0. Das Endvolumen ist jenes, welches die ursprünglich im Ballon vorhandene Luft im Moment s Hahnschlusses angenommen hat. Dieses Volumen ist gleich der Differenz $— v_2 = v_1$, wenn v_2 das Volumen der durch den Hahn eingetretenen Luft zeichnet. Da der Druck der Luft zu Anfang des Versuches $(b - h)$, zu Ende s Versuches, wenn die Temperatur im Ballon die frühere geworden ist, $(b - h_1)$ t, so hat die eintretende Luft den Druck um

$$(b - h_1) - (b - h) = h - h_1$$

rmehrt. Diesen Druck $(h - h_1)$ würde die eingetretene Luft haben, wenn sie rch den ganzen Ballon vom Volumen v_0 verbreitet wäre. Die eingetretene uft stand aber bei der betrachteten Druckvermehrung $(h - h_1)$ unter dem rucke $(b - h_1)$, und desshalb ist das Volumen v_2 nach dem BOYLE-MARIOTTEchen Gesetz

$$v_2(b - h_1) = v_0\,(h - h_1,$$

der

$$v_2 = v \cdot \frac{h - h_1}{b - h_1}.$$

Dies liefert

$$v_1 = v_0 - v_2 = v_0\left(1 - \frac{h - h_1}{b - h_1}\right)$$

oder

$$\frac{v_1}{v_0} = \frac{b - h}{b - h_1}.$$

Setzt man diesen Werth in die obige Gleichung ein, so hat man

$$\frac{b-h}{b} = \left(\frac{b-h}{b-h_1}\right)^{\varkappa}$$

der

$$\varkappa = \frac{\log b - \log (b - h)}{\log (b - h_1) - \log (b - h)}.$$

Bei einem Versuche mit Luft fanden CLEMENT und DESORMES $b = 760$ *mm*; $= 13{\cdot}71$; $h_1 = 3{\cdot}61$ und hiermit $\varkappa = 1{\cdot}359$. Dieser Werth von $\varkappa$ ist beträchtlich leiner, als die oben angegebenen Werthe für Luft.

Wie schon erwähnt, setzt die dargelegte Methode voraus, dass bis zum chluss des Hahnes c das im Innern des Ballons befindliche Gas keine Wärme

von Aussen aufgenommen oder nach Aussen abgegeben habe. Diese Voraussetzung wird in Wirklichkeit nicht erfüllt sein, da sofort nach beginnender Compression der im Ballon befindlichen Luft auch eine Temperatursteigerung eintritt und damit eine wenn auch nur geringe thermische Ausgleichung mit der äusseren Umgebung. In Folge dessen wird eine grössere Quantität Luft in den Ballon einströmen, als ohne diesen Vorgang geschehen würde; der Werth von $(b - h_1)$ wird zu gross und desshalb x zu klein. Ist umgekehrt die Luft vor dem Versuche im Ballon comprimirt und beträgt der Druck derselben $(b + h)$, so wird nach einer kurzen Hahnöffnung, nachdem der Ballon die Temperatur der Umgebung wieder angenommen hat, der Druck $(b + h_1)$ betragen. Die Grösse x findet sich dann aus der Gleichung

$$x = \frac{log(b + h) - log\, b}{log(b + h) - log(b + h_1)}. \quad (1)$$

Durch die Ausdehnung der im Ballon befindlichen Luft hat sich dieselbe abgekühlt; nimmt die Luft, während der Hahn noch offen ist, Wärme von Aussen auf, so wird zu viel Luft den Ballon verlassen und in Folge dessen wird der schliessliche Druck $(b + h_1)$ zu klein und desshalb x gleichfalls zu klein werden. In jedem Falle wird daher durch einen thermischen Ausgleich mit der Umgebung die Grösse x zu klein gefunden. Je kürzer die Zeitdauer der Hahnöffnung ist, um so geringer ist der thermische Ausgleich, um so kleiner daher auch der gedachte Fehler. Indessen tritt bei sehr kurzer Dauer (entsprechend der kürzeren Dauer muss die Hahnöffnung grösser sein) wie CAZIN[1] gezeigt hat, ein anderer Uebelstand auf. Das Gas, welches aus dem Ballon hinausstürzt, geht um so mehr über die Gleichgewichtslage des Druckes hinaus, je grösser seine Geschwindigkeit ist. Es wird also, wenn in dem Ballon ursprünglich ein Ueberdruck vorhanden war, zuerst ein Unterdruck entstehen, dann geht die Luft zurück und es folgen sich mehrere Oscillationen mit schnell abnehmender Amplitude sehr schnell aufeinander. Schliesst man daher den Hahn nach sehr kurzer Dauer der Oeffnung, so kann man je nach der Phase, in welcher sich die Oscillation im Moment des Hahnschlusses befindet, einen zu grossen oder einen zu kleinen Druck am Schlusse des Versuches erhalten. CAZIN zeigte in der That, dass, wenn man die Dauer, während welcher der Hahn offen ist, von sehr kleinen Werthen beginnend allmählich wachsen lässt, man schwankende Werthe erhält, welche sich einem bestimmten Grenzwerthe nähern, und welche dann bei noch grösserer Zeitdauer allmählich abnehmen in Folge des oben besprochenen Wärmeausgleiches. Der erwähnte Grenzwerth wird der Wahrheit am nächsten kommen; für Luft erhielt CAZIN $x = 1{\cdot}41$. Auf die Werthe, welche CAZIN für andere Gase erhielt, werden wir später zurückkommen.

In neuerer Zeit hat RÖNTGEN[2]) die Versuche wiederholt; derselbe wandte einen viel grösseren Ballon (von etwa 70 *l* Inhalt) als CLEMENT und DESORMES an und erreichte dadurch eine Verminderung des Einflusses, der durch den Wärmeaustausch herbeigeführt wird; ferner benutzte er ein Verfahren, welches genauer die Druckänderung bestimmte (statt eines Flüssigkeitsmanometers wurde ein dünnes Metallblech, dessen Durchbiegung gemessen wurde, verwendet); endlich brachte RÖNTGEN eine Correction für die während der Hahnöffnung stattfindende thermische Ausgleichung an. Für diese Correction benutzte RÖNTGEN

[1]) CAZIN, Ann. de chim. et de phys. (3 ser.) 66, pag.

[2]) RÖNTGEN, POGG. Ann. 148, pag. 580. 1873. In dieser Arbeit werden auch die früheren Versuche anderer Forscher kritisch besprochen.

ein von F. KOHLRAUSCH[1]) in Anwendung gebrachtes Verfahren, welches darin besteht, dass man vom Moment des Hahnschlusses an die allmähliche Zunahme des Druckes (im Ballon war ursprünglich die Luft comprimirt) beobachtet und so den Druck als Function der Zeit bestimmt. Hieraus lässt sich dann, wie KOHLRAUSCH gezeigt hat, der Einfluss der thermischen Ausgleichung ableiten. Diese Correction ist indess bei dem grossen Volumen des von RÖNTGEN benutzten Ballons nur gering; bei der Luft betrug dieselbe etwa 0·0015, bei der Kohlensäure 0·001 des Werthes x. Ausser diesen beiden Gasen untersuchte RÖNTGEN auch den Wasserstoff; bei diesem liess sich der Druck als Function der Zeit nicht hinreichend genau bestimmen, weil die Druckausgleichung nach erfolgtem Hahnschluss zu schnell erfolgte. Desshalb war auch eine Correctionsberechnung für die thermische Ausgleichung nicht ausführbar; man darf daraus aber nicht schliessen, dass die Grösse dieser Correction minimal sei; es ist im Gegentheil anzunehmen, dass bei der relativ guten Wärmeleitungsfähigkeit des Wasserstoffs (dasselbe leitet etwa 7 mal besser, als Luft) die Correction beträchtlich grösser sein müsste als für Luft. Der nicht corrigirte Werth von x für Wasserstoff, wie ihn RÖNTGEN gefunden hat, wird deshalb zu klein sein. Für Luft erhielt RÖNTGEN aus 10 Versuchen, die nur geringe Differenzen zeigen, $x = 1·4053$; der Minimalwerth war 1·4036, der Maximalwerth 1·4073.

An dieser Stelle ist ferner eine Methode zu erwähnen, welche von ASSMANN[2]) herrührt, und von P. A. MÜLLER[3]) weiter ausgebildet und zu einer grösseren Untersuchung benutzt wurde. Denkt man sich eine U-förmig gebogene, beiderseits offene Glasröhre theilweise mit einer Flüssigkeit gefüllt, so wird die Flüssigkeit in Schwingungen gerathen, wenn die Röhre aus ihrer Ruhelage entfernt wird. Die Schwingungsdauer, die sich nach Zurückführung in die Ruhelage beobachten lässt, hängt von verschiedenen Umständen ab. Wenn man dann die offenen Enden der Röhre durch Kugeln absperrt und die Flüssigkeit ebenso wie früher aus ihrer Ruhelage bringt, so wird jetzt die Schwingungsdauer der Flüssigkeit eine andere sein, weil das in den Kugeln enthaltene Gas durch die Schwingungen der Säule comprimirt und dilatirt wird und hierdurch den Bewegungen der Flüssigkeitssäule entgegenwirkt. Es lässt sich dieser Vorgang berechnen und aus den beiden Schwingungsdauern sowie einigen anderen Grössen das Verhältniss x der specifischen Wärmen berechnen. Die Bestimmung der Schwingungsdauern muss sehr genau ausgeführt werden; sie geschah durch MÜLLER mit Hilfe eines elektrischen Registrirapparates, sodass die Tausendstel einer Secunde noch genau waren. Die Versuche erstrecken sich auf 21 Substanzen, für Luft wurde 1·4062 erhalten.

In neuester Zeit haben LUMMER und PRINGSHEIM[4]) die adiabatische Ausdehnung eines Gases nach einer neuen Beobachtungsweise benutzt, um das Verhältniss der specifischen Wärmen zu bestimmen. Ist Anfangsdruck und Anfangstemperatur (absolute) eines Gases P_0 und θ_0, und dehnt sich das Gas adiabatisch aus, so dass Enddruck und Endtemperatur p_1 und θ_1 wird, so besteht die Beziehung (7a)

$$\left(\frac{\theta_0}{\theta_1}\right)^{x} = \left(\frac{p_0}{p_1}\right)^{x-1}.$$

---

1) F. KOHLRAUSCH, POGG. Ann. 136, pag. 618.

2) ASSMANN, POGG. Ann. 85, pag. 1. 1852.

3) P. A. MÜLLER, WIED. Ann. 18, pag. 94. 1883.

4) LUMMER und E. PRINGSHEIM, Separatabzug. Auszug aus einer später vollständig zu publicirenden Arbeit, vorgetragen in der Britt. Assoc. Sept. 1894.

Daher

$$x = \frac{\log \frac{p_0}{p_1}}{\log \frac{p_0}{p_1} - \log \frac{\theta_0}{\theta_1}}.$$

LUMMER und PRINGSHEIM wandten einen kupfernen Ballon von 90 l Inhalt an, der in einem Wasserbade von möglichst constanter Temperatur gehalten wurde. Der Ballon wurde mit dem zu untersuchenden Gase bis zum Drucke p_0 gefüllt, und die Temperatur des Wasserbades θ_0 abgelesen. Der Druck p_0 war grösser als der Barometerdruck und wurde an einem Schwefelsäure-Manometer bestimmt. Dann wurde der Hahn des Ballons geöffnet, der Druck sank bis zum Barometerstand p_1 und es kam darauf an, die Temperatur θ_1, welche das Gas bei dieser Ausdehnung annahm, genau zu ermitteln. Die Forscher wandten dazu einen dünnen Platinstreifen, wie er zu Bolometern dient, an, der in der Mitte des Ballons aufgehängt war; die Dicke dieses Platinstreifens betrug nur 0·0006 mm. Die Temperaturmessung geschah auf elektrischem Wege, indem man in einer WHEATSTONE'schen Brückenanordnung die Widerstandsänderung maass, welche der Platinstreifen bei der Abkühlung zeigte. An der so ausgeführten Temperaturmessung musste eine kleine Correction für die Strahlung angebracht werden, die zwischen dem Platinstreifen und der äusseren Kupferwand stattfand. Diese Correction wurde dadurch experimentell ermittelt, dass man ein Mal Versuche mit blankem und dann mit berusstem Platinstreifen ausführte. Die Versuche bezogen sich auf Luft, Sauerstoff, Kohlensäure und Wasserstoff und ergaben:

	Luft	Sauerstoff	Kohlensäure	Wasserstoff
Verhältniss der specifischen Wärmen	1·4015	1·3962	1·2961	1·4084

Die Correction für die Strahlung, welche diese Werthe erfahren haben, ist nur klein; ohne diese Correction würden die vier oben angegebenen Zahlen für x um 0·0021 kleiner sein. Der grosse Werth 1·4084, der für Wasserstoff erhalten wurde, beweist nach Ansicht der Verfasser die Ueberlegenheit ihrer Methode.

In der folgenden Tabelle ist eine Uebersicht über das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen gegeben; die Buchstaben bedeuten die Beobachter: K. = H. KAYSER; M. = MASSON[1]); K. und WG. = KUNDT und WARBURG; RÖ. = RÖNTGEN; W. = WÜLLNER; MÜ. = P. A. MÜLLER; STR. = STRECKER; L. und P. = LUMMER und PRINGSHEIM; R. = REGNAULT; WIED. = E. WIEDEMANN. Die in der Tabelle angegeben specifischen Wärmen c_p bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1, sind von REGNAULT und E. WIEDEMANN keobachtet; die Werthe von KUNDT und WARBURG so wie diejenigen von STRECKER sind aus x berechnet, und zwar nach der Formel

$$c_p = \frac{a \cdot x}{d'(x - 1)},$$

wo d' die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft gleich 1 bedeutet und a eine Constante bedeutet (s. pag. 374); a ist von STRECKER 0·0691, von KUNDT und WARBURG 0·0685 angenommen.

---

[1]) Die Werthe x von MASSON sind von WÜLLNER (Experimentalphysik III. Bd. 1885, pag. 522) umgerechnet, indem für Luft 1·405 gesetzt wurde.

Tabelle für $\varkappa$.

Gas	Molekularformel	Dichtigkeit bezogen auf Luft = 1	Verhältniss der specifischen Wärmen $\varkappa$	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K'}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1)$
. . . .	—	1	1·405 M. 1·41 C. 1·405 Rö. 1·4106 K. 1·405 W. bei 0° 1·405 W. bei 100° 1·406 Mü. 1·4015 L. und P.	0·2375 R.	0·607 (1·405) 0·602 (1·415)
silberdampf	Hg	6·92	1·666 K. und Wg.	0·0246 K. und Wg.	1·000
stoff . .	O_2	1·1056	1·41 C. 1·405 M. 1·402 Mü. 1·396 L. und P.	0·2175 R.	0·607 (1·405) 0·594 (1·396)
toff . . .	N_2	0·9713	1·41 C. 1·405 M.	0·2438 R.	0·607 (1·405)
rstoff . .	H_2	0·0692	1·41 C. 1·405 M. 1·385 Rö. 1·408 L. und P.	3·4090 R.	0·607 (1·405) 0·612 (1·408)
. . . .	Cl_2	2·450	1·323 Str.	0·1155 Str. 0·1141 R.	0·484
. . . .	Br_2	5·525	1·292 Str.	0·0553 Str. 0·0555 R.	0·438
. . . .	J_2	8·766	1·307 Str.	0·0336 Str.	0·460
noxyd . .	CO	0·9673	1·41 C. 1·413 M. 1·403 W. bei 0° 1·397 W. bei 100°	0·2450 R. 0·2426 Wied.	0·604 (1·403)
xyd . .	NO	1·0384	1·394 M.	0·2317 R.	0·591
wasserstoff .	HCl	1·2596	1·392 M. 1·394 Str. 1·393 Mü.	0·1852 R. 0·1940 Str.	0·591
wasserstoff .	HBr	2·797	1·431 Str. 1·365 Mü.	0·0820 Str.	0·646
sserstoff .	HJ	4·417	1·397 Str.	0·0550 Str.	0·595
od . . .	ClJ	5·608	1·317 Str.	0·0512 Str.	0·475
od . . .	BrJ	7·145	1·33 Str.	0·039 Str.	0·495
nsäure .	CO_2	1·5201	1·291 C. 1·277 M. 1·305 Rö. 1·311 W. bei 0° 1·284 W. bei 100° 1·265 Mü. *1·296 L. u. P.*	0·1870 bei 0° } R. 0·2145 bei 100° } 0·1952 bei 0° } Wied. 0·2169 bei 100° }	0·457 (1·305) 0·444 (1·296)

Gas	Molekularformel	Dichtigkeit bezogen auf Luft = 1	Verhältniss der specifischen Wärmen $\varkappa$	Specifische Wärme bei constantem Druck, bezogen auf Wasser = 1 c_p	$\frac{K}{H}=\frac{3}{2}(\varkappa-$
Stickoxydul . .	N_2O	1·5241	1·285 C. 1·270 M. 1·311 W. bei 0° 1·274 W. bei 100°	0·2262 R. 0·1983 bei 0° } WIED. 0·2212 bei 100° } WIED.	0·466 (1·311)
Schweflige Säure	SO_2	2·2113	1·262 C. 1·248 M.	0·1544 R.	0·372
Schwefelwasserst.	H_2S	1·1747	1·258 M. 1·276 MÜ.	0·2432 R.	0·387
Ammoniak . .	NH_3	0·5894	1·328 C. 1·304 M. 1·317 W. bei 0° 1·279 W. bei 100° 1·262 MÜ. bei 20°	0·5084 R. 0·5009 bei 0° } WIED. 0·5317 bei 100° } WIED.	0·470 (1·317)
Grubengas . .	CH_4	0·5527	1·319 M. 1·316 MÜ.	0·5929 R.	0·478
Aethylen . . .	C_2H_4	0·9672	1·252 C. 1·260 M. 1·245 W. bei 0° 1·189 W. bei 100° 1·243 MÜ. bei 22°	0·4040 R. 0·3364 bei 0° } WIED. 0·4189 bei 100° } WIED.	0·367

Vergleicht man die Werthe von $\varkappa$, welche für das Verhältniss der speci-fischen Wärmen gefunden sind, so findet man, dass diese um so kleiner werde[n], je grösser die Zahl der im Molekül vereinigten Atome ist. Dieses Resultat e[r]hält eine erhöhte Bedeutung durch eine Entwickelung von CLAUSIUS[1]), die si[ch] auf das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung der Gasmolekü[le] zu der ganzen in einem Gase vorhandenen Energie bezieht.

Der Druck, den ein Gas auf die Wandungen des Gefässes ausübt, rüh[rt] von den Stössen her, die von den Molekülen gegen diese Wandungen aus[-]geführt werden. Die Energie der fortschreitenden Bewegung eines Molekels is[t] aber gleich der halben Masse des Moleküls, multiplicirt mit dem Quadrate de[r] Geschwindigkeit. Diese Grösse steht in einem einfachen Zusammenhange mi[t] dem Druck; es ist nämlich

$$K = \frac{3}{2} p_0 v_0 ,$$

wo K die Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bezeichnet, p_0 und v_0 den Druck resp. das Volumen des Gases darstellt, beides mit dem Index 0, um anzudeuten, dass die Grössen sich auf 0° beziehen sollen.

Andererseits lässt sich aus der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volumen die ganze in dem Gase vorhandene Energie der Bewegung berechnen. Wird das Gas bei constantem Volumen erwärmt, so wird keine äussere Arbeit geleistet, und da auch die innere Arbeitsleistung als verschwindend betrachtet werden kann, sofern man voraussetzt, dass eine Ueberwindung von Cohäsions-kräften nicht stattfindet, so wird die ganze zugeführte Wärme dazu dienen, die Energie der Bewegung, also den eigentlichen Wärmevorrath, zu vermehren.

1) CLAUSIUS, POGG. Ann. 100, pag. 353. 1857.

stimmt man daher die Wärmemenge, die nothwendig ist, um die Gewichtsnheit eines Gases vom absoluten Nullpunkt (— 273°) bis zum Schmelzpunkt es Eises (0°) zu erwärmen, so hat man hierin die ganze in dem Gase vorandene Wärmemenge bei 0°. Um diese Wärme in Arbeitseinheiten zu messen, at man dieselbe mit dem Aequivalent $\frac{1}{A}$ zu multipliciren.

Die ganze in dem Gase bei 0° vorhandene Energie der Bewegung ist daher

$$H = c_v \frac{273}{A},$$

enn c_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bezeichnet. Nach leichung (3) besteht die Beziehung

$$c_p - c_v = AR = Ap_0 v_0 \alpha = A \frac{p_0 v_0}{273}.$$

Daher ist

$$H = \frac{c_v}{c_p - c_v} p_0 v_0$$

id desshalb

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right) = \frac{3}{2}(\varkappa - 1). \tag{9}$$

Das Verhältniss der Energie der fortschreitenden Bewegung K zur nzen Energie H hängt hiernach nur von dem Verhältniss $\varkappa$ der specifischen ärmen ab.

Setzt man in der obigen Gleichung $K = H$, so wird

$$\varkappa = \frac{5}{3} = 1{\cdot}66\ldots$$

Dies ist der grösste Werth, den $\varkappa$ annehmen kann, da der Definition nach iemals K grösser als H ist. Wird $\varkappa = 1{\cdot}66\ldots$, so ist $K = H$. Aus der abelle für $\varkappa$ ergiebt sich, dass dies nur beim Quecksilberdampf zutrifft. Von ämmtlichen in der Tabelle vorkommenden Gasen und Dämpfen ist der Quecklberdampf der einzige, dessen Molekül nur aus einem Atom besteht. Da hier $K = H$ ist, muss man annehmen, dass das Quecksilberatom nur eine fortchreitende Bewegung besitzt, oder dass die Energie jeder anderen Bewegung, . B. der rotirenden, gegenüber der fortschreitenden verschwindend klein ist. nders verhält es sich bei den mehratomigen Molekülen. Sobald die Atome m Molekül nicht in relativer Ruhe zu einander sind, sobald also eine intraolekulare Bewegung vorhanden ist, wird H grösser als K sein. Da die Beobchtungen für sämmtliche mehratomige Gase für $\varkappa$ Werthe geliefert haben, die kleiner als 1·66 . . . sind, so folgt daraus, dass bei diesen Gasen eine intramolekulare Energie vorhanden ist. Da ferner $\varkappa$ mit wachsender Atomzahl im Allgemeinen abnimmt, so folgt weiter, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung gegenüber der ganzen Energie um so kleiner wird, je mehr Atome im Molekül vereinigt sind.

Es lässt sich leicht die intramolekulare Energie im Verhältniss zur Energie der fortschreitenden Bewegung des Moleküls berechnen; dieses Verhältniss ist

$$\frac{H - K}{K} = \frac{2 - 3(\varkappa - 1)}{3(\varkappa - 1)}.$$

Besteht das Molekül aus n Atomen, so würde die mittlere intramolekulare Energie eines Atoms, im Verhältniss zur Energie der fortschreitenden Bewegung les Moleküls, gleich

$$\frac{H - K}{nK} = \frac{2 - 3(\varkappa - 1)}{3n(\varkappa - 1)}.$$

O. E. MEYER[1]) hat durch theoretische Betrachtungen gezeigt, dass der letzt angegebene Quotient kleiner als 1 sein muss, oder dass die mittlere Ene eines Atoms im Molekül kleiner sein muss als die Energie der fortschreiten Bewegung des ganzen Moleküls. In der folgenden Tabelle sind einige Beisp hierfür angegeben.

	Formel	n	$\varkappa$	$\frac{H}{K}$	$\frac{H-K}{K}$	$\frac{H-}{nK}$
Luft		2	1·405	0·607	0·65	0·3[illegible]
Wasserstoff	H_2	2	1·408	0·612	0·63	0·31
Kohlensäure	CO_2	3	1·305	0·457	0·97	0·32
Aethylen	C_2H_4	6	1·245	0·367	1·72	0·2[illegible]

Ebenso wie in den vorstehenden Beispielen (vergl. die letzte Verticalre wird auch bei den sonstigen Gasen und Dämpfen der Satz von O. E. Me bestätigt; nur einige Chlorverbindungen machen eine Ausnahme, da bei die der fragliche Quotient grösser als 1 ist. Indessen ist zu bemerken, dass Grösse $\varkappa$, welche der ganzen Rechnung zu Grunde liegt, mit einer gewis Unsicherheit behaftet ist.

Die Gleichung (9) lässt noch eine bemerkenswerthe Folgerung zu. F einige Gase (z. B. Luft) ist $\varkappa$ unabhängig von der Temperatur, in Folge des ist auch $\frac{K}{H}$ nicht von der Temperatur abhängig; d. h. bei jeder Tempera macht die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung denselben Bruc theil der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft aus.

MAXWELL[2]) und BOLTZMANN[3]) haben den Versuch gemacht, den Werth für das Verhältniss der specifischen Wärmen theoretisch aus bestimmten An nahmen über die Bewegung der in dem Molekül vorhandenen Atome um ihre gemeinsamen Schwerpunkt abzuleiten. Das Resultat dieser Versuche ist in de folgenden Zusammenstellung angegeben.

	Werthe von $\varkappa$ nach MAXWELL	BOLTZMANN
für einatomige Gase	$= 1{\cdot}66$	$= 1{\cdot}66$
für zweiatomige Gase	$\gtreqless 1{\cdot}33$	$= 1{\cdot}40$
für dreiatomige Gase	$\gtreqless 1{\cdot}22$	$= 1{\cdot}40$ bis $1{\cdot}33$.

Eine Durchsicht der Tabelle für $\varkappa$ zeigt für die meisten zweiatomigen Gase dass der BOLTZMANN'sche Werth 1·40 nahe zutrifft; eine Ausnahme bilden Chlor Brom und Jod, sowie Chlorjod und Bromjod, bei denen $\varkappa$ in runder Zahl 1·3 ist und daher der MAXWELL'schen Berechnung entspricht. Bei den in der Tabelle aufgeführten dreiatomigen Gasen liegt der Werth von $\varkappa$ zwischen 1·31 und 1·2 Man sieht aus dieser ganzen Vergleichung, dass weder die theoretischen Ergeb nisse MAXWELL's noch auch diejenigen BOLTZMANN's genügend bestätigt werden

4) Direkte Beobachtung der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

J. JOLY[4]) hat die specifische Wärme bei constantem Volumen für Luft Kohlensäure und Wasserstoff direkt zu bestimmen gesucht. Um hinreichend

[1]) O. E. MEYER, Kinetische Theorie der Gase. Breslau 1877, pag. 92, 286.

[2]) MAXWELL, Journ. of the Chem. Soc. (2) 13, pag. 493. 1875.

[3]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2. Abth.) 74, pag. 553. 1876.

[4]) J. JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1886 (Methode); Philos. Trans. 182 A., pag. 7 1892; 185, pag. 943. 1894.

ssmengen in kleinen Behältern zu haben, wurden die Gase stark comprimirt; e specifische Wärme wurde mit Hilfe von Dampfcalorimetern bestimmt. Das incip dieser Methode beruht darauf[1]), den Körper, dessen specifisches Gewicht an ermitteln will, in gesättigten Wasserdampf zu bringen und die Menge des uf demselben niedergeschlagenen Wassers durch Wägung zu bestimmen.

Ist P das Gewicht des Körpers, c die gesuchte specifische Wärme desselben, t_1 die Temperatur des Körpers in der Luft, t_2 die Temperatur der siedenden Vasserdämpfe, in welche der Körper gebracht wird, L die Verdampfungswärme es Wassers bei t_2, und w die Menge des auf dem Körper condensirten Vassers, so ist

$$w \cdot L = P \cdot c(t_2 - t_1),$$

woraus sich c berechnen lässt. Der in dem Dampf befindliche Körper wird urch einen Draht, der an der einen Schale einer Waage hängt und durch den oden der Waage durchgeführt ist, getragen. Eine Wägung vor und nach Zuitt des Dampfes giebt die condensirte Menge w. In den Versuchen mit Gasen urde ein Differentialcalorimeter benutzt. Zwei kupferne Hohlkugeln von etwa 68 *ccm* Volumen und 92·2 *g* Gewicht, deren Wärmecapacität genau gleich war, wurden an den beiden Armen einer Waage, die noch Zehntelmilligramm angab, n zwei Dampfcalorimetern aufgehängt. Die eine Kugel wurde ausgepumpt, die ndere mit comprimirter Luft gefüllt. Bei dieser Anordnung werden Fehler egen der Strahlung vermieden und die Waage giebt unmittelbar das Gewicht es condensirten Wasserdampfs, der der eingeschlossenen Luftmasse entspricht, n; die obige Gleichung ist also unmittelbar anwendbar.

Für Luft fand Joly folgende Resultate[2]):

Druck in Atmosphären	Dichtigkeit, bezogen auf Wasser	Specifische Wärme c_v bei constantem Volumen beobachtet	Specifische Wärme c_v bei constantem Volumen berechnet	Differenz
14·58	0·01565	0·17252	0·17195	+ 0·00057
9·56	0·01033	0·17111	0·17180	— 0·00069
6·81	0·00728	0·17202	0·17171	+ 0·00031
23·35	0·02459	0·17223	0·17219	+ 0·00004
13·56	0·01428	0·17193	0·17191	+ 0·00002
26·62	0·02794	0·17225	0·17272	— 0·00047
14·53	0·01530	0·17192	0·17185	+ 0·00007

Aus den vorliegenden Versuchen leitet Joly die Abhängigkeit der specifischen Wärme vom Druck ab und findet die Formel

$$c_v = 0{\cdot}17151 + 0{\cdot}02788 \times \rho,$$

wo ρ die Dichtigkeit der Luft bezogen auf Wasser als Einheit bedeutet. Nach dieser Formel sind in der obigen Tabelle die Werthe berechnet und mit der beobachteten zusammengestellt; die Differenzen sind nur gering. Setzt man $\rho = 0{\cdot}001293$, so erhält man die specifische Wärme bei constantem Volumen für den Druck einer Atmosphäre

$$c_v = 0{\cdot}17154.$$

Dieser Werth ist grösser, als die indirekt bestimmten, die früher angegeben sind. Es ergab sich (pag. 372) $c_v = 0{\cdot}1670$; dieser Werth ist allerdings nicht

[1]) Vergl. pag. 330 dieses Bandes.

[2]) Die ersten Versuche lieferten für c_v den zu grossen Werth 0·17694 in dem Temperaturintervall von 16 bis 100° und bei einem Druck von 21800 *mm* Quecksilber. (Chem. News 58, pag. 271. 1888.)

unmittelbar mit dem von JOLY gefundenen vergleichbar, weil die Wärmeeinh eine andere ist. Setzt man die specifische Wärme des Wassers zwischen 1 und 20° = 1, so wird nach ROWLAND das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinh in absolutem Maasse[1])

$$\frac{1}{A} = 418 \cdot 5 \times 10^5 \, g \, cm^2 \, sec^{-2}.$$

Hiermit wird

$$c_p - c_v = p_0 \cdot v_0 \cdot \alpha \cdot A = 0 \cdot 06870.$$

Nach REGNAULT ist aber (bezogen auf die zuletzt genannte Wärmeeinheit) für Luft

$$c_p = 0 \cdot 2375, \quad \text{daher} \quad c_v = 0 \cdot 1688$$

nach WIEDEMANN ist

$$c_p = 0 \cdot 2389, \quad \text{daher} \quad c_v = 0 \cdot 1702.$$

Mit diesen Werthen ist der von JOLY aufgefundene $c_v = 0 \cdot 17154$ direkt ve gleichbar; man sieht daher, dass der JOLY'sche Werth gegenüber den bisheri Beobachtungen zu gross ist.

Das gleiche Resultat ergiebt sich, wenn man aus der JOLY'schen Beo achtung das Verhältniss der specifischen Wärmen ableitet. Combinirt man m dem REGNAULT'schen und WIEDEMANN'schen Werth, so erhält man

$$\frac{0 \cdot 2375}{0 \cdot 17154} = 1 \cdot 385 \qquad \frac{0 \cdot 2389}{0 \cdot 17154} = 1 \cdot 393.$$

Beide Quotienten sind kleiner als der kleinste der beobachteten Wert für $\varkappa$, nämlich $\varkappa = 1 \cdot 4015$, der von LUMMER und PRINGSHEIM gefunden wurd

Für Kohlensäure ergab sich[3]) in dem Temperaturintervall von 12 bis 10 für die specifische Wärme bei constantem Volumen

$$c_v = 0 \cdot 1650 + 0 \cdot 2125 . \rho + 0 \cdot 3400 \rho^2,$$

wo ρ die Dichtigkeit der Kohlensäure bezogen auf Wasser gleich 1 darstellt. Für den Druck einer Atmosphäre erhält man hiernach

$$c_v = 0 \cdot 1654.$$

Auch dieser Werth ist gegenüber den älteren Werthen zu gross. REGNAULT fand bei der Kohlensäure zwischen 10 und 100° für die specifische Wärme be constantem Druck

$$c_p = 0 \cdot 20246.$$

Hiermit wird

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 \cdot 224,$$

während die Beobachtungen dieses Verhältniss durchschnittlich 1·30 ergeben haben; bei 100° fand WÜLLNER 1·284.

Eine Vergleichung der Formeln für Luft und Kohlensäure zeigt, dass bei der Kohlensäure die specifische Wärme mit wachsendem Druck viel stärker wächst als bei der Luft. Die Versuche mit Wasserstoff sind von JOLY wegen der grösseren Schwierigkeiten noch nicht zum Abschluss gebracht.

C. Specifische Wärme und Atomgewicht bei den Gasen.

Setzt man voraus, dass bei der Erwärmung der Gase bei constantem Volumen keine innere Arbeit geleistet wird, was annähernd für einige Gase zutrifft, so stellt die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen die wahre

[1]) Vergl. pag. 336.

[2]) J. JOLY, Proc. Roy Soc. 55, pag. 390. 1894.

[3]) JOLY hat bei der Kohlensäure auch die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur zu bestimmen gesucht; die Versuche reichen aber nur bis 100°.

sche Wärme in dem Sinne von CLAUSIUS dar, d. h. die dem Gase bei **ntem** Volumen zugeführte Wärme wird nur dazu benutzt, um die lebendige der Bewegung zu vermehren. Die Gase bieten daher ein Mittel, um zu uchen, ob das von DULONG und PETIT aufgestellte Gesetz, welches für die isch ermittelte specifische Wärme der festen Elemente gelten soll, für die : specifische Wärme der Gase Geltung hat.

ı der folgenden Tabelle sind die einzelnen Grössen zusammengestellt.

1 Gase	2 Molekularformel	3 Molekulargewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen x	5 Specifische Wärme bei constantem Druck c_p	6 Specifische Wärme bei const. Volumen c_v	7 Molekularwärme. Produkt aus 3 u. 6	8 Molekularwärme dividirt durch Atomzahl
ilberdampf .	Hg	200	1·666	0·0245	0·0147	2·94	2·94
off	O_2	32	1·405	0·2175	0·1544	4·95	2·47
›ff	N_2	28	1·405	0·2438	0·1735	4·86	2·43
stoff . . .	H_2	2	1·405	3·4090	2·4263	4·85	2·43
. . . . .	Cl_2	71	1·323	0·1155	0·0873	6·20	3·10
. . . . .	Br_2	160	1·292	0·0553	0·0428	6·84	3·42
. . . . .	J_2	254	1·307	0·0336	0·0257	6·52	3·26
oxyd . . .	CO	28	1·403 bei 0°	0·2450	0·1746	4·89	2·44
yd	NO	30	1·394	0·2317	0·1662	4·99	2·49
asserstoff . .	HCl	36·5	1·394	0·1940	0·1392	5·08	2·54
asserstoff . .	HBr	81	1·431	0·0820	0·0573	4·64	2·32
serstoff . .	HJ	128	1·397	0·0550	0·0394	5·04	2·52
d	ClJ	162·5	1·317	0·0512	0·0389	6·32	3·16
d	BrJ	207	1·33	0·039	0·029	6·14	3·07
säure . . .	CO_2	44	1·311 bei 0°	0·1948	0·1486	6·54	2·18
. . .	„	„	1·284 b. 100°	0·2177	0·1695	7·48	2·49
;ydul . . .	N_2O	44	1·311 bei 0°	0·1983	0·1513	6·66	2·22
. . .	„	„	1·274 b. 100°	0·2213	0·1737	7·64	2·55
lige Säure .	SO_2	64	1·248	0·1544	0·1237	7·92	2·64
elwasserstoff .	H_2S	34	1·258	0·2432	0·1933	6·57	2·19
niak . . .	NH_3	17	1·317 bei 0°	0·5009	0·3803	6·46	1·61
. . .	„	„	1·279 b. 100°	0·1319	0·4159	7·07	1·77
ıgas . . .	CH_4	16	1·319	0·5929	0·4495	7·19	1·44
:n	C_2H_4	28	1·245 bei 0°	0·3364	0·2702	7·57	1·26
. . . .	„	„	1·189 b. 100°	0·4189	0·3523	9·86	1·64

)ie letzte Reihe (Molekularwärme, dividirt durch Atomzahl) stellt für die :hen Gase gleichzeitig die Atomwärme dar; denn man erhält die gleichen ıe, wenn man die specifische Wärme mit dem Atomgewicht der betreffenden multiplicirt. Vergleicht man diese Werthe mit einander, so findet man annähernd eine Uebereinstimmung. Die Gase zerfallen in zwei Gruppen, denen die eine Gruppe — Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff — nahe übermmende Werthe liefert; die andere Gruppe — Quecksilber, Chlor, Brom, - zeigt entschieden grössere Werthe.

}ei den übrigen Gasen, deren Molekül aus verschiedenen Atomen besteht, man ebenfalls vergleichbare Werthe, wenn man, wie es in der Tabelle ehen ist, die Molekularwärme durch die Atomzahl dividirt. Würde das Gesetz tomwärmen für die Gase Geltung haben, so müssten die Zahlen der letzten gleich sein. Dies ist nicht der Fall; die Zahlen bewegen sich zwischen 3·1 ·3; das DULONG-PETIT'sche Gesetz hat desshalb für Gase keine annähernde

Gültigkeit, wenigstens nicht bei den Temperaturen, bei denen die specif Wärmen bestimmt sind. Da der Quecksilberdampf einatomig ist und da fern Verhältniss der specifischen Wärmen dieses Dampfes gleich 1·66 . . gefunden v eine Zahl, welche mit der theoretischen Forderung übereinstimmt, so darf m: nehmen, dass beim Quecksilberdampf jedenfalls keine innere Arbeit zu leist wenn derselbe bei constantem Volumen erwärmt wird. Es wird daher der 2·94, der für die Atomwärme dieses Dampfes gefunden wurde, derjenige sein, w auch die übrigen Gase liefern müssten, wenn die theoretischen Voraussetz erfüllt wären. Mit Ausnahme der Gase Chlor, Brom, Jod und der Verbind Chlorjod und Bromjod liefern aber sämmtliche andere Gase kleinere W wie ein Blick auf die letzte Verticalreihe ergiebt.

Wenn das Dulong-Petit'sche Gesetz für die Gase Geltung hätte, liess das Verhältniss der specifischen Wärmen ableiten[1]) und mit dem beobac Werthe vergleichen.

Setzt man

$$c_v' = c_v d',$$

so wird

$$c_v' = \frac{a}{x - 1},$$

wie pag. 374 Anmerk. abgeleitet ist. Es bedeutet hier c_v' die specifische Wärme eines Gases, bezogen auf dasjenige Volumen, welches das Volumen der Ge einheit Luft darstellt. Die Grössen c_v' beziehen sich also auf gleiche Vo der Gase. Da aber nach dem Awogadro'schen Gesetz in dem gleichen Vc verschiedener Gase (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) eine g Anzahl Moleküle vorhanden ist, so sind die Grössen c_v' den Wärmemenge portional, welche die einzelnen Moleküle verschiedener Gase zu ihrer Erwä um 1° bedürfen. Für die Grösse a der obigen Gleichung wurde vc (pag. 372) der Werth 0·06795 abgeleitet. Da aber in der Tabelle für x di fischen Wärmen in der alten Einheit mitgetheilt sind, setzen wir $a =$ (vergl. pag. 374 Anmerk.). Wir erhalten somit

$$c_v' = \frac{0{\cdot}0685}{x - 1}.$$

Für Quecksilberdampf ist $x = 1{\cdot}66$ . . , somit

$$c_v' = 0{\cdot}1027.$$

Für ein Gasmolekül, welches n Atome enthält, müsste desshalb un Annahme des Dulong-Petit'schen Gesetzes

$$c_v' = n \cdot 0{\cdot}1027$$

sein, und daher wird

$$x = 1 + \frac{0{\cdot}0685}{n \times 0{\cdot}1027} = 1 + \frac{2}{3n}.$$

Für ein zweiatomiges Gas wird somit

$$x = 1{\cdot}33 \ldots$$

Dies ist in Uebereinstimmung mit dem von Maxwell abgeleiteten \ Für sämmtliche zweiatomige Gase, mit Ausnahme der früher genannten, i der empirisch bestimmte Werth von x grösser als 1·33 . .

Für dreiatomige Gase wird

$$x = 1{\cdot}22 \ldots$$

Alle Gase mit dreiatomigen Molekülen zeigen oben grössere Werthe als 1·22 . .

---

[1]) Vergl. Wüllner, Experimentalphys. III Bd., pag. 598. 1885.

Erinnert man sich der Beziehung

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}(\varkappa - 1),$$

folgt, dass $\frac{K}{H}$ grösser ist, als nach dem DULONG-PETIT'schen Gesetz zulässig scheint, oder die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung ist zu gross gegenüber der gesammten lebendigen Kraft, also auch gegenüber der lebendigen Kraft der intramolekularen Bewegung.

Dass die Verfolgung einer Gedankenreihe, die von dem nicht zutreffenden DULONG-PETIT'schen Gesetze ausgeht, ebenfalls zu Resultaten führt, die mit der Beobachtung in Widerspruch stehen, war zu erwarten.

Indessen ist zu bemerken, dass das in der Tabelle angegebene Zahlenmaterial an einer Ungleichmässigkeit leidet, die darin besteht, dass nur für einige Gase die Abhängigkeit der specifischen Wärme und der Grösse $\varkappa$ von der Temperatur bestimmt ist.

D. Specifische Wärme der Dämpfe.

Die ersten Versuche über die specifische Wärme der Dämpfe verdankt man REGNAULT[1]. Die Untersuchung der Dämpfe ist, wie REGNAULT hervorhebt, mit noch grösseren Schwierigkeiten verknüpft, wie die Untersuchung der Gase. Wenn man nicht im Stande ist, die Temperatur des Calorimeters, in welchem die Abkühlung der Dämpfe vor sich geht, höher zu halten, als die Condensationstemperatur der Dämpfe, so wird eben eine Condensation der Dämpfe im Calorimeter eintreten und man erhält dann in der vom Calorimeter aufgenommenen und gemessenen Wärme die Summe dreier Grössen, nämlich 1) die Wärmemenge, welche der Dampf abgiebt, während er sich von seiner Anfangstemperatur bis zu seiner Condensationstemperatur abkühlt, 2) die Wärmemenge, welche der Dampf während der Condensation abgiebt, 3) die Wärmemenge, welche der flüssig gewordene Dampf, d. h. die Flüssigkeit abgiebt, während sie sich von der Condensationstemperatur bis zur Temperatur des Calorimeters abkühlt. Nur die erste dieser drei Grössen ist für die gesuchte specifische Wärme des Dampfes maassgebend und da sie in den meisten Fällen nur klein gegenüber den beiden anderen Grössen ist, so ist das Resultat mit einer grossen Unsicherheit behaftet. Selbst wenn man die Verdampfungswärme und die specifische Wärme der Flüssigkeit genau kennen würde, und so im Stande wäre, die beiden zuletzt genannten Grössen genau zu berechnen, würde die in der angegebenen Weise ausgeführte Beobachtung doch nur einen Mittelwerth für die specifische Wärme des Dampfes liefern, in welchen die specifische Wärme des Dampfes in unmittelbarer Nähe der Condensationstemperatur eingehen würde. Um diesen Schwierigkeiten möglichst zu begegnen, verfuhr REGNAULT folgendermaassen. Es wurden zwei Versuche unter möglichst gleichen Umständen ausgeführt; bei dem ersten Versuch wurde der Dampfstrom, der in einer Retorte entwickelt war, in einem Erwärmungsapparat bis zur Temperatur t_1 erhitzt, dann in dem Calorimeter abgekühlt und die abgegebene Wärme Q_1 bestimmt; bei dem zweiten Versuch wurde der Dampf bis zur Temperatur t_2 erhitzt und die an das Calorimeter abgegebene Wärmemenge Q_2 ermittelt. Die Temperaturen t_1 und t_2 waren höher als die Siedetemperatur des Dampfes, ferner wurde die Differenz $(t_2 - t_1)$ möglichst gross gewählt.

---

[1] REGNAULT, Mém. de l'Acad. 26, pag. 163. 1862.

Beziehen sich in beiden Versuchen die Wärmemengen Q auf die Ge einheit Dampf, so stellt die Differenz $Q_1 - Q_2$ die Wärmemenge dar, Dampf bei der Abkühlung von t_1 auf t_2 abgegeben hat. Bezeichnet mar die mittlere specifische Wärme des Dampfes zwischen t_1^0 und t_2^0 mit c,

$$Q_1 - Q_2 = c(t_1 - t_2).$$

Da die Differenz $Q_1 - Q_2$ nur klein ist, so haben geringe Fehler in Grössen einen bedeutenden Einfluss auf c; folgende Beispiele aus REGI Beobachtungen zeigen[1]) dies.

	Q_1	Q_2	t_1	t_2
Wasser	696·41	647·93	231·11	127·70
Aether	196·98	117·60	229·68	65·20
Chloroform	97·357	79·980	228·38	117·46.

Wenn daher z. B. in Q_1 nur ein Fehler von 1% gemacht wird, so h auf c einen Einfluss von 12% beim Wasser, 3% beim Aether und 4·5% Chloroform.

Die Resultate REGNAULT's sind in der folgenden Tabelle zusammeng indem bei wenig auseinander liegenden Temperaturen die Mittelwerthe g wurden.

Dämpfe	Formel	Dichte bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	t_2	Spec Wä
Wasser	H_2O	0·6219	220·9	128·1	0·4
Aether	$C_4H_{10}O$	2·5573	224·0	69·6	0·4
Aethyl-Alkohol . .	C_2H_6O	1·5890	220·1	107·5	0·4
Schwefelkohlenstoff .	CS_2	2 6258	147	80	0·1
" .			193	80	0·1
" .			193	66	0·1
" .			229	80	0·1
Benzin	C_6H_6	2·6942	217·7	116	0·3
Terpentinöl . . .	$C_{10}H_{16}$	4·6878	249·0	179·1	0·5
Methyl-Alkohol . .	CH_4O	1·1055	223·3	101·4	0·4
Cyanäthyl	C_3H_5N		220·9	113·8	0·4
Bromäthyl	C_2H_5Br	3·7058	196·4	77·7	0·1
Schwefeläthyl . . .	$C_4H_{10}S$	3·1101	223·1	120·1	0·4
Essigäther . . .	$C_4H_8O_2$	3·0400	218·6	114·6	0·4
Aceton	C_3H_6O	2·0036	233·7	129·2	0·4
Aethylenchlorid . .	$C_2H_4Cl_2$	3·4174	221·3	110·9	0·2
Chloroform . . .	$CHCl_3$	4·1244	238·4	117·4	0·1
Brom	Br_2	5·4772	228·2	82·9	0·0
Chlorsilicium . . .	$SiCl_4$	5·8833	233·8	89·9	0·1
Phosphortrichlorid .	PCl_3	4·7464	246·0	111·4	0·1
Arsenchlorür . . .	$AsCl_3$	6·2667	267·9	158·8	0·1
Tetrachlorür . . .	$TiCl_4$	6·6402	271·7	162·0	0·1
Zinnchlorür . . .	$SnCl_4$	8·9654	273·3	149·3	0·0

In der vorstehenden Tabelle sind nur für die Dämpfe des Schwefelk stoffs mehrere Werthe, welche sich auf verschiedene Temperaturgrenzen bez angegeben. Bei den übrigen Dämpfen ist der Unterschied der Temp

[1]) WIEDEMANN, WIED. Ann. 2, pag. 196. 1877. Beim Aether ist irrthümlich 795·9 196·98 für Q_1 angegeben.

nzen in den Versuchsreihen so gering, dass sich keine Abhängigkeit der ecifischen Wärme von der Temperatur daraus erkennen lässt. Erst die Verche von E. WIEDEMANN[1]) haben die Frage über die Abhängigkeit der specichen Wärme der Dämpfe von der Temperatur aufgenommen und für einige ibstanzen zu einem gewissen Abschluss geführt. Die REGNAULT'sche Methode t hierfür nicht geeignet, da man dabei zu so hohen Temperaturen aufsteigen üsste, dass sehr grosse Schwierigkeiten sich ergeben würden, wodurch die icherheit dieser feineren Bestimmungen in Frage gestellt würde. WIEDEMANN at desshalb seine Messungen so angestellt, dass der Dampf sich nicht im Caloriieter condensiren konnte, sondern dasselbe in Gasform durchströmte. Dazu urde der Erwärmungsapparat und der Abkühlungsapparat im Calorimeter so eit evacuirt, dass bei dem vorhandenen Druck und bei der gegebenen Temeratur des Calorimeters in dem letzteren kein Dampf sich niederschlagen konnte. achdem der Dampf das Calorimeter verlassen hatte, wurde er in einem Apparat, er von einer Kältemischung umgeben war, zur Condensation gebracht. WIEDEANN erreichte so, dass die von dem Calorimeter empfangene Wärme nur von er specifischen Wärme des Dampfes (nicht auch von der Condensationswärme) bhing, und dass man leicht durch Veränderung der Anfangstemperatur die Abängigkeit der specifischen Wärme des Dampfes von der Temperatur bestimmen konnte.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von E. WIEDEMANN mitgetheilt.

Dämpfe	Formel	Dichte bezogen auf Luft = 1	Temperaturgrenzen t_1	t_2	Mittlere spec. Wärme c_{t_1, t_2}	Spec. Wärme des Damp. bei 0°	2α für Dampf	Spec. Wärme d. Flüssigkeit bei 0°	2α für Flüssigkeit
hloroform .	$CHCl_3$	4·192	117·5	26·9	0·1441	0·1341	0·0001354	0·2323	0·00010143
			189·8	28·3	0·1489				
romäthyl .	C_2H_5Br	3·7316	116·4	27·9	0·1611	0·1354	0·0003560		
			189·5	29·5	0·1744				
enzin . .	C_6H_6	2·6943	115·1	34·1	0·2990	0·2237	0·0010228	0·3798	0·0014400
			179·5	35·2	0·3325				
ceton . .	C_3H_6O	2·0220	110·1	26·2	0·3468	0·2984	0·0007738	0·5064	0·0007930
			179·3	27·3	0·3740				
ssigäther .	$C_4H_8O_2$	3·0400	113·4	32·9	0·3574	0·2738	0·0008700	0·5274	0·0010464
			188·8	34·5	0·3709				
ether . .	$C_4H_{10}O$	2·5563	111·0	25·4	0·4280	0·3725	0·0008536	0·5290	0·0005916
			188·8	26·8	0·4618				

Stellt man die specifische Wärme bei der Temperatur t durch die Gleichung

$$c_t = c_0 + 2\alpha t$$

ar, so giebt 2α ein Maass für die Abhängigkeit der specifischen Wärme von er Temperatur; in der Tabelle ist 2α mitgetheilt. Berechnet man aus den bigen Angaben die mittleren specifischen Wärmen in den Temperaturgrenzen, n denen die Beobachtungen von REGNAULT liegen, so zeigt sich eine genügende Jebereinstimmung.

[1]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 2, pag. 195. 1877.

Eine Vergleichung der specifischen Wärmen des Dampfes und der sprechenden Flüssigkeit ergiebt, dass die beiden Grössen ungefähr parallel ge je grösser die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, um so grösser ist auch jenige des Dampfes; ferner ist die Abhängigkeit der specifischen Wärme der Temperatur in beiden Aggregatzuständen nur wenig verschieden.

Um für die Dämpfe die Molekularwärme in der gleichen Weise zu berecl wie früher (vergl. Tabelle pag. 387) für die Gase, ist die Kenntniss des Verhältn x der specifischen Wärmen nöthig. Die Grösse x ist aber nur für wenige Dän auf die wir später zurückkommen, experimentell bestimmt; man ist des darauf angewiesen, den Werth c_v zu berechnen. Nach der Formel

$$(c_p - c_v)d' = a,$$

wo d' die Dichte des Dampfes, bezogen auf Luft gleich 1 bezeichnet und a Constante bedeutet, ist c_v von CLAUSIUS berechnet; a ist gleich 0·0691 ge: Aus dem so bestimmten Werth c_v ergiebt sich dann x, welches der Vollstän keit halber hier schon mit angeführt wird, unmittelbar.

Die folgende Tabelle zeigt die gleiche Anordnung wie Tabelle pag. 38;

1 Dämpfe	2 Formel	3 Molekulargewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen x	5 Specifische Wärme bei constantem Druck c_p	6 Specifische Wärme bei const. Volumen c_v	7 Molekularwärme. Produkt auch 3 u. 6	8 Molel wärm dirt d Atom
Wasser	H_2O	18	1·306	0·4750	0·3637	6·56	2·
Aether	$C_4H_{10}O$	74	1·060	0·4810	0·4540	33·59	3·1
Aethylalkohol	C_2H_6O	46	1·107	0·4513	0·4078	18·76	2·1
Schwefelkohlenstoff	CS_2	76	1·200	0·1575	0·1312	9·97	3·:
Benzin	C_6H_6	78	1·073	0·3754	0 3467	27·17	2·:
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	136	1·030	0·5061	0·4914	66 83	2·:
Methyl-Alkohol	CH_4O	32	1·159	0·4580	0·3950	12·64	2·.
Cyanäthyl	C_3H_5N	56	1·093	0·4255	0·3892	21·80	2·.
Bromäthyl	C_2H_5Br	109	1·113	0·1816	0·1631	17·78	2·:
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	90	1·058	0·4005	0·3785	34·04	2·:
Essigäther	$C_4H_8O_2$	88	1·060	0·4008	0·3781	33·27	2·:
Aceton	C_3H_6O	58	1·090	0·4125	0·3783	21·94	2·
Aethylenchlorid	$C_2H_4Cl_2$	98·9	1·109	0·2293	0·2093	20·44	2·:
Chloroform	$CHCl_3$	119·4	1·118	0·1568	0·1403	16·81	3·:
Brom	Br_2	160	1·310	0·05518	0·0424	6·78	3·:
Chlorsilicium	$SiCl_4$	169·8	1·097	0·1329	0·1211	20·56	4·
Phosphortrichlorid	PCl_3	137·4	1·122	0·1346	0·1200	16·49	4·
Arsenchlorür	$AsCl_3$	181·4	1·110	0·1122	0·1011	18·34	4·:
Titanchlorid	TCl_4	189·8	1·087	0·1263	0·1162	22·05	4·1
Zinnchlorid	$SnCl_4$	259·8	1·087	0·0939	0·0864	22·45	4·.

Eine Vergleichung der in der letzten Verticalreihe befindlichen Zal welche die Molekularwärmen, dividirt durch die Zahl der im Molekül vereini Atome, darstellt, bestätigt das bei den Gasen gewonnene Resultat: die We sind keineswegs constant, sondern liegen zwischen 4·5 und 2·0; die Atomwä der einzelnen Atome ist also verschieden. Dass aber die Abhängigkeit specifischen Wärme von der Temperatur eine bedeutende Rolle spielt, zeigt folgende Zusammenstellung, welche die Berechnung der von E. WIEDEM beobachteten Dämpfe, und zwar für die Temperatur 0°, wiedergiebt.

1 Dämpfe	2 Mole-kular-formel	3 Mole-kular-gewicht	4 Verhältniss der spec. Wärmen x	5 Spec. Wärme b. const. Druck für 0° c_p	6 Spec. Wärme b. const. Volumen bei 0° c_v	7 Molekular-wärme. Produkt aus 3 u. 6	8 Molekular-wärme dividirt durch Atomzahl
hwefelkohlenstoff .	CS_2	76	1·218	0·1315	0·1054	8·01	2·67
loroform . . .	$CHCl_3$	119·4	1·139	0·1342	0·1178	14·05	2·81
omäthyl . . .	C_2H_5Br	109	1·159	0·1354	0·1168	12·70	1·59
eton	C_3H_6O	58	1·132	0·2984	0·2636	15·29	1·53
nzin	C_6H_6	78	1·129	0·2237	0·1981	15·46	1·29
sigäther . . .	$C_4H_8O_2$	88	1·094	0·2619	0·2394	21·07	1·50
ther	$C_4H_{10}O$	74	1·078	0·3725	0·3455	25·57	1·70

Da die specifische Wärme der Dämpfe mit wachsender Temperatur wächst, nd die entsprechenden Werthe von E. WIEDEMANN, welche sich auf 0° beziehen, leiner als die REGNAULT'schen; da aber ferner die Abhängigkeit der specifischen ärme von der Temperatur für die verschiedenen Dämpfe nicht gleich ist, eigen auch die Quotienten der Werthe bedeutende Unterschiede. Nimmt man . B. Chloroform und Aether, so ist nach den REGNAULT'schen Zahlen (in palte 8) der Quotient gleich $\frac{3·36}{3·05} = 1·10$; nach WIEDEMANN dagegen $\frac{2·81}{1·70} = 1·53$.

Ferner ist zu beachten, dass die Gleichung, welche den Werth c_v liefert, für Dämpfe, die von dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetze abweichen, nicht strenge richtig ist, sodass auch hierdurch ein Unsicherheitscoëfficient in die Werthe hineingebracht wird. Wie schon erwähnt, ist nur für wenige Dämpfe das Verhältniss x experimentell bestimmt. P. A. MÜLLER[1]) hat nach der Methode der schwingenden Säulen (pag. 379) eine grössere Anzahl Dämpfe und Gase untersucht; die beobachteten Werthe, soweit sie oben vorkommen, sind unten mitgetheilt. Ferner wurde durch W. JAEGER[2]) aus der Schallgeschwindigkeit für die Dämpfe von Wasser, Alkohol und Aether x ermittelt.

Dämpfe von	Werthe von x nach MÜLLER	Temp.	JÄGER	Temp.	REGNAULT berechnet	Temp.	WIEDEMANN ber.	Temp.
Wasser			1·330	95°	1·306	174°		
Alkohol			1·133	54°	1·107	164°		
Aether	1·029	34°	1·097	20°	1·060	147°	1·078	0°
Schwefelkohlenstoff .	1·189	30°			1·208	134°		
					1·248	0°		
Chloroform . . .	1·110	30°			1·118	178°	1·139	0°
Aethylenchlorid . .	1·085	42°			1·109	166°		

Sieht man von dem MÜLLER'schen Werthe für Aether ab, so stimmen die Resultate von Beobachtung und Rechnung genügend überein.

Jedenfalls ergiebt sich hiernach, dass die Atomwärme bei den Gasen und Dämpfen für die verschiedenen Atome verschieden ist, sodass das DULONG-PETIT'sche Gesetz für die Gase und Dämpfe nicht zutrifft. Ferner beweist die bei einzelnen Substanzen beträchtliche Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur, dass wir in der empirisch bestimmten specifischen Wärme für diese Substanzen nicht die wahre specifische Wärme im Sinne von CLAUSIUS vor uns

1) P. A. MÜLLER, WIED. Ann. 18, pag. 94. 1883.

2) W. JAEGER, WIED. Ann. 36, pag. 165. 1889.

haben, sondern dass ein Theil der zugeführten Wärme zur Arbeitsleistung innerhalb des Moleküls verwandt wird[1]).

E. Specifische Wärme der Gase und Dämpfe bei sehr hoher Temperatur.

Die bisher mitgetheilten Versuche über die specifische Wärme der Gase bewegen sich nur in dem Temperaturintervall von etwa $-30°$ bis $+200°$. Es ist neuerer Zeit gelungen auf einem indirekten Wege bis zu viel höheren Temperaturen zu gelangen. MALLARD und LE CHATELIER[2]) brachten in einem eisernen Cylinder ein Gasgemisch von bekannter Zusammensetzung zur Explosion und bestimmten durch ein Manometer den erzeugten Maximaldruck. Aus diesem Maximaldruck ermittelten sie mit Berücksichtigung der Abkühlung die Verbrennungstemperatur und mit Hilfe der letzteren konnten sie die mittlere specifische Wärme des Gasgemisches bei constantem Volumen ableiten.

Wurde einem explosiven Gasgemisch ein gleiches Volumen der Gase Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Kohlenoxyd beigefügt, so verminderte sich der Maximaldruck um die gleiche Grösse, d. h. die Verbrennungstemperatur bleibt die gleiche, wenn ein beliebiges Volumen eines der genannten Gase durch ein gleiches Volumen eines anderen der erwähnten Gase ersetzt wird. Daraus folgt, dass die mittlere Molekularwärme der Gase N_2, O_2, H_2 und CO bei constantem Volumen bis zu Temperaturen von etwa 2000° die gleiche ist. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Molekularwärme dieser Gase, wie Tabelle pag. 387 schon ergeben hat, ebenfalls sehr nahe übereinstimmend und zwar gleich 4·9. Ferner ergab sich, dass die Molekularwärme mit wachsender Temperatur zunimmt[3]), wie MALLARD und LE CHATELIER unter Benutzung der Versuchsresultate von SARRAU und VIEILLE mit Sicherheit nachweisen konnten, und zwar auch für die oben genannten Gase, bei denen eine Zunahme bis 200° von REGNAULT resp. E. WIEDEMANN nicht nachweisbar war. Bezeichnet man die Molekularwärmen bei $t°$ mit $m \cdot c_t$, so ergab sich unter Zugrundelegung der Messungen von REGNAULT und WIEDEMANN für die Molekularwärme bei constantem Volumen für N_2, O_2, H_2 und CO

$$m \cdot c_t = 4{\cdot}76 + 0{\cdot}00244\,t.$$

Nach dieser Formel wird die mittlere Molekularwärme zwischen 0 und 100° gleich 4·88, und zwischen 0° und 200° gleich 5·00.

Für Kohlensäure und Wasserdampf ebenfalls bei constantem Volumen finden dieselben Forscher

Kohlensäure . . $m \cdot c_t = 6{\cdot}50 + 0{\cdot}00774\,t$,

Wasserdampf . . $m \cdot c_t = 5{\cdot}78 + 0{\cdot}00572\,t$.

Die Formel für Kohlensäure lässt eine genauere Vergleichung zu, indem einerseits die Abhängigkeit der specifischen Wärme bei constantem Druck durch Versuche von REGNAULT und E. WIEDEMANN bekannt ist und andererseits das Verhältniss der specifischen Wärmen bei 0° und 100° durch WÜLLNER be-

---

[1]) Der Zusammenhang zwischen der Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle und der gesammten Energie, ebenso die Energie der Atome im Verhältniss zur Gesammtenergie, auf die wir früher nur beim Quecksilberdampf näher eingegangen sind, ist in der kinetischen Theorie der Gase für die einzelnen Gase näher zu behandeln.

[2]) MALLARD und LE CHATELIER, Compt. rend. 93, pag. 962, 1014, 1076. 1881.

[3]) MALLARD und LE CHATELIER, Séanc. Soc. de Phys. 1888, pag. 308. — Vergl. auch VIEILLE, Compt. rend. 96, pag. 1358. 1883, — sowie BERTHELOT und VIEILLE, Compt. rend 98, pag. 545 etc. 1884.

stimmt wurde. Ferner ist durch die schon erwähnten Versuche von BERTHELOT und VIEILLE für Kohlensäure die Formel

$$m \cdot c_t = 19{\cdot}1 + 0{\cdot}0030(t - 2000)$$

aufgestellt. Aus der folgenden Tabelle ist das Vergleichsresultat zu ersehen:

Molekularwärme $m \cdot c_t$ der Kohlensäure bei constantem Volumen			
Temperatur	Nach Beobachtungen von E. WIEDEMANN und WÜLLNER (vergl. Tabelle pag. 387)	Nach der Formel von MALLARD und LE CHATELIN	Nach der Formel von BERTHELOT und VIEILLE
0°	6·54	6·50	—
100°	7·48	7·27	—
2000°	—	21·98	19·1
3000°	—	29·72	22·1

Wie man sieht, sind in den höheren Temperaturen die Differenzen recht bedeutend, während in den niedrigeren Temperaturen die Resultate sich gut anschliessen.

CHATELIER hat bemerkt, dass die Molekularwärmen mit abnehmender Temperatur sich dem gleichen Grenzwerth nähern, und die Hypothese aufgestellt, dass beim absoluten Nullpunkt (—273°) die Molekularwärmen der Gase einander gleich seien[1]). Aus den obigen Formeln erhält man bei der Temperatur —273° für die Molekularwärmen bei constantem Volumen:

	$m \cdot c_{-273}$
Gase, H_2, N_2, O_2, CO .	4·10
Kohlensäure	4·39
Wasserdampf	4·22.

Ferner wurde von CHATELIER die entsprechende Beziehung für die Molekularwärmen bei constantem Druck aufgestellt[1]), so dass

$$m \cdot c_p = 6{\cdot}5 + aT$$

die Molekularwärme bei constantem Druck wiedergiebt. Es bedeutet hier T die absolute Temperatur und a eine Constante, welche für die Gase H_2, N_2, O_2, CO den gleichen Werth 0·0008 hat, für die anderen Gase aber verschiedene Werthe besitzt. Diese Werthe von a sind um so grösser, je zusammengesetzter das Molekül ist. Die Formel wurde an E. WIEDEMANN's Beobachtungen, die sich auf die specifischen Wärmen und deren Abhängigkeit von der Temperatur beziehen, geprüft. Die genannten Beobachtungen liefern in den meisten Fällen die mittlere specifische Wärme in zwei Temperaturintervallen, etwa zwischen 25 und 100° und zwischen 25° und 200°. Es wurde nun die Constante a so bestimmt, dass diese Beobachtungen möglichst dargestellt wurden, was gut gelang. Für Aether ($C_4H_{10}O$) hatte die Constante a den grössten Werth, nämlich 0·0736.

Die obige Beziehung, nach welcher beim absoluten Nullpunkt die Molekularwärmen der verschiedenen Gase und Dämpfe den gleichen Werth haben sollen, hat wenig innere Wahrscheinlichkeit; mit dem DULONG-PETIT'sche Gesetz, nach welchem die Molekularwärme gleich der Summe der Atomwärmen sein müsste, steht die Beziehung in direktem Widerspruch. Wenn nun auch das DULONG-PETIT'sche Gesetz sich für Gase nicht bestätigt findet, so ist es doch unwahrscheinlich, dass für die Gase eine Beziehung bestehen sollte, auf die der Bestand

[1]) CHATELIER, Compt. rend. 104, pag. 1780. 1887; Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 456. 1887.

des Moleküls ganz ohne Einfluss ist. Dazu kommt aber noch ein schwerwiegender Umstand. Nach der obigen Formel wächst die Molekularwärme stetig mit wachsender Temperatur, und der kleinste Werth, den die Molekularwärme bei constantem Druck überhaupt annehmen kann, ist 6·5. Beim Quecksilberdampf wird aber die Molekularwärme bei constantem Druck in Temperaturen über 0° gleich $200 \times 0{\cdot}0245 = 4{\cdot}9$. Dieser Werth ist zu klein gegenüber der obigen Beziehung; wenn man daher nicht annehmen will, dass die specifische Wärme des Quecksilberdampfes entgegen dem Verhalten aller anderen Gase und Dämpfe mit wachsender Temperatur abnimmt, so lässt sich das experimentell gesicherte Resultat über den Quecksilberdampf mit der obigen Beziehung nicht vereinigen. A. WINKELMANN.

Das mechanische Wärmeäquivalent.

I. Definition und erste Messungen.

Dass beim Abdrehen und Bohren von Metallen eine erhebliche Steigerung der Temperatur sowohl des Werkzeugs, wie des abgedrehten oder gebohrten Körpers, wie auch der Spähne entsteht, war eine Beobachtung, die wohl schon seit sehr langer Zeit gemacht war und die als allgemein bekannt anzusehen ist. Man erklärte sich diese Erscheinung, in der Meinung, dass die Wärme an sich nicht erzeugbar wie nicht zerstörbar sei, dadurch, dass man annahm, bei dieser Bearbeitung werde die specifische Wärme des Materials und der Spähne vermindert, wodurch natürlich eine Temperaturerhöhung hervorgebracht werden müsse. Wie gross aber die dabei entstehende Temperaturerhöhung sein könne und wie wenig die Annahme einer Veränderung der specifischen Wärme zur Erklärung genüge, zeigte zuerst Graf RUMFORD [1]). Beim Bohren von Kanonen in München fand er, dass die grosse Wärmemenge, welche dabei auftrat, nicht einem Wechsel in der specifischen Wärme zugeschrieben werden könne, und sprach es zuerst scharf aus, dass es die Bewegung des Bohrers (die Arbeit, die dieser leistete) wäre, welche in Wärme sich verwandelt. Aus den quantitativen Messungen, die RUMFORD anstellte, lässt sich auch ein ziemlich roher Werth für die Zahl der Arbeitseinheiten berechnen, welche eine Wärmeeinheit (Calorie) hervorbringen. Man bezeichnet diejenige Zahl von Arbeitseinheiten (Kilogrammetern, Fusspfunden, Ergs) welche 1 Calorie erzeugen, als das mechanische Wärmeäquivalent. Nun giebt RUMFORD bei dem dritten Versuch, bei dem er in das Bohrloch Wasser gebracht und dessen Erwärmung gemessen hatte, an, dass die Gesammtmenge eiskalten Wassers, welche im Laufe von 2 Stunden und 30 Minuten auf 180° F. erwärmt werden konnte, 26·58 engl. Pfund betrage. Er giebt zugleich an, dass die Maschine, welche den Bohrer bewegt habe, leicht durch ein Pferd getrieben werden könne, obwohl dabei zwei Pferde angewandt waren.

Da nun eine Pferdekraft 75 Kilogrammmeter per Secunde leistet, so ist die in diesem Versuche aufgewendete Arbeit

$$75 \times 150 \times 60 = 675000 \text{ Kilogrammeter.}$$

Diese Arbeit erwärmte 26·58 Pfund engl. = 12·066 Kilo um 100° C., erzeugte also 1206·6 Calorien, so dass das mechanische Wärmeäquivalent sich daraus berechnet zu

---

[1]) RUMFORD, Phil. Trans. 1798, pag. 286.

$$J = \frac{675000}{1206\cdot 6} = 559\cdot 4 \text{ Kilogrammeter,}$$

eine Zahl, die zwar viel grösser ist, als sie sein soll, aber doch der Ordnung nach richtig ist.

Der Versuch der Wärmeerzeugung durch Reibung wurde bald darauf im kleinen, aber noch schlagender von DAVY[1]) angestellt, der zwei Stücke Eis unter der Luftpumpe an einander rieb, bei der der Recipient ebenfalls unter dem Gefrierpunkt war. Das Eis schmolz, und die dazu nothwendige Wärme war durch die Reibung entwickelt worden. Da Wasser eine grössere specifische Wärme wie Eis hat, so konnte die Erklärung auf Grund der Veränderung der specifischen Wärme hier nicht einmal versucht werden.

Diese Versuche waren es hauptsächlich, welche dem Gedanken von der Identität von Wärme und Arbeit, oder weniger exact der Auffassung der Wärmeerscheinungen als Bewegungserscheinungen immer weitere Kreise erschlossen. Die exacte Formulirung dieses Gedankens wurde zuerst gegeben von ROBERT MAYER[2]). Die Hauptfolgerung dieses Gedankens ist offenbar die, dass, auf welche Weise auch immer mechanische Arbeit in Wärme verwandelt wird, die Menge der erzeugten Wärme für jede verbrauchte Arbeitsmenge oder die Zahl der verbrauchten Kilogrammeter für jede erzeugte Calorie stets dieselbe sein müsse, also unabhängig von der Art und Weise der Verwandlung sein müsse.

ROBERT MAYER gab auch sofort einen Weg an — und zwar den einzigen — auf dem es möglich war, das mechanische Wärmeäquivalent aus den vorhandenen experimentellen Daten, ohne neue Versuche zu ermitteln[3]). Seine Ableitung ist folgende: »Ist die Wärme, welche ein Gas aufnimmt, das bei constantem Volumen um t° erwärmt wird $= x$, diejenige, die das Gas zu derselben Temperaturerhöhung bei constantem Druck bedarf, $= x + y$, ist ferner das in letzterem Fall gehobene Gewicht $= P$, seine Höhe $= h$, so ist

$$y = Ph.$$

Ein cm^3 Luft wiegt bei 0° und 0·76 m Druck 0·0013 gr; bei constantem Druck dehnt sich die Luft um $\frac{1}{274}$ ihres Volumens pro Grad aus, hebt somit eine Quecksilbersäule von 1 cm^2 Grundfläche und 76 cm Höhe um $\frac{1}{274}$ cm. Das Gewicht dieser Säule beträgt 1033 gr. Die specifische Wärme der Luft ist bei constantem Druck nach DELAROCHE und BERARD 0·267. Die Wärmemenge, die ein cm^3 Luft aufnimmt, um bei constantem Druck von 0° auf 1° zu kommen, ist also

$$0\cdot 0013 \cdot 0\cdot 267 = 0\cdot 000347 \text{ cal.}$$

Nach DULONG verhält sich die specifische Wärme bei constantem Volumen zu der bei constantem Druck wie 1 : 1·421, also ist die entsprechende Wärmemenge für constantes Volumen gerechnet $\frac{0\cdot 000347}{1\cdot 421} = 0\cdot 000244$. Mithin ist $y = 0\cdot 000347 - 0\cdot 000244 = 0\cdot 000103$ cal., und da dadurch 1033 gr auf $\frac{1}{274}$ cm gehoben werden, so wird durch 1 (kleine) cal. 1 gr um $\frac{1033}{274 \cdot 0\cdot 000103}$ $cm = 367$ m

[1]) DAVY, Elements of Chem Philosophy 1799.

[2]) ROBERT MAYER, LIEB. Ann. 1842. Abgedruckt in R. MAYER, Die Mechanik der Wärme, herausg. von WEYRAUCH, 3. Aufl. 1893.

[3]) In der ersten Abhandlung von 1842 (pag. 29) kurz, ausführlicher in der zweiten Abhandlung von 1845 (ibid. pag. 55.)

gehoben. Die bei dieser Rechnung benutzten Zahlen sind nach den späteren Beobachtungen zu verbessern. Es ist nämlich in der Formel

$$J = \frac{Ph}{c_p - c_v} = \frac{Ra}{c_p - c_v},$$

wo R die Constante des MARIOTTE'schen Gesetzes ist, zu setzen

$$R = 29{\cdot}3 \qquad c_p = 0{\cdot}2375 \qquad c_v = 0{\cdot}1696,$$

also ergiebt sich

$$J = \frac{29{\cdot}3}{0{\cdot}0679} = 424 \text{ Kilogrammeter,}$$

Ungefähr gleichzeitig mit R. MAYER begann J. P. JOULE in England eine Reihe von experimentellen Untersuchungen, welche die Absicht und das Ziel hatten, die Ansicht, dass Wärme und Arbeit äquivalente Dinge seien, dass Arbeit in Wärme verwandelt werden könne, qualitativ und quantitativ zu erweisen. Diese Arbeiten von JOULE sind gesammelt und ins Deutsche übersetzt von SPENGEL[1]. Dabei fasste JOULE seine Aufgabe gleich im allgemeineren Sinne. Da die Art und Weise, wie Arbeit in Wärme verwandelt wird, ganz gleichgültig sein muss, so untersuchte er eine ganze Reihe von verschiedenen Formen dieser Verwandlung und bestrebte sich, bei jeder das mechanische Wärmeäquivalent numerisch zu bestimmen. Es musste dabei zunächst ganz gleich sein, ob Arbeit direkt durch Reibung oder Stoss in Wärme verwandelt, oder ob sie indirekt, etwa durch Vermittelung des elektrischen Stromes verwandelt wird. Die Versuche, die JOULE so anstellte, lieferten zunächst Werthe für das mechanische Wärmeäquivalent, das man seither auch häufig zu seinen Ehren als die JOULE'sche Zahl J bezeichnet, welche zwar alle von derselben Grössenordnung waren, aber doch noch erheblich auseinandergingen. Erst die letzten sorgfältigsten Versuche führten zu gut übereinstimmenden Werthen.

Die Methoden, die JOULE zur Umwandlung von Arbeit in Wärme und zur Ermittelung der Zahl J angewendet hat, sind der Reihe nach folgende.

1) Umwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst des elektrischen Stromes (JOULE'sche Wärme)[2].

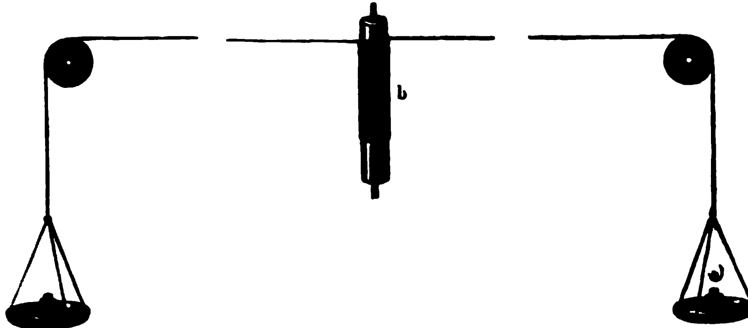
JOULE untersuchte zunächst die Wärmeentwickelung von Strömen, die durch Magnetinduction erzeugt wurden. Er liess eine Drahtrolle, die auf einen Eisenkern gewickelt war, zwischen den Polen eines Hufeisenmagnets rotiren und zwar innerhalb eines Calorimetergefässes. Die erzeugte Stromstärke einerseits und die entstandene Temperaturerhöhung im Calorimeter andererseits wurden gemessen und es ergab sich so das JOULE'sche Gesetz, dass die in der Zeiteinheit erzeugte Wärmemenge *caeteris paribus* dem Quadrat der Stromstärke proportional ist. Dasselbe Gesetz hatte JOULE früher bereits für die galvanischen Ströme bewiesen, welche durch galvanische Elemente erzeugt wurden. Er zeigte auch, dass die in einem Eisenkern allein, ohne umgebende Spule, durch Rotation von den Polen eines Elektromagneten erzeugte Wärme proportional dem Quadrat der in dem Elektromagneten angewendeten Stromstärke ist, was sich aus der Erzeugung der FOUCAULT'schen Ströme und ihrer Umsetzung in Wärme erklärt. Es kam nun darauf an, die zur Drehung der Spule nöthige Arbeit zu messen.

---

[1] JOULE, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von J. SPENGEL, Braunschweig, Vieweg 1872.

[2] JOULE, Phil. mag. (3) 23, pag. 263, 343, 435. 1843.

dem Zweck wurde, wie Fig. 559 zeigt, die Axe *b* eines Centrifugalapparats, lche mittelst Schnur und Uebersetzung der Anker zwischen den Polen des ektromagnets gedreht wurde, mit einer doppelten Schnur von feinem Zwirn wunden, und die Schnüre wurden über zwei sehr leicht bewegliche Rollen leitet. An den Schnüren waren Wagschalen befestigt, in welche man nach



(Ph. 559.)

vorhergehenden Messungen so viel Gewichte legen konnte, dass die Axe mit einer bekannten Geschwindigkeit sich drehte, nachdem man sie zunächst mit der Hand in Drehung versetzt hatte.

So waren 5 Pfund 3 Unzen (2·35303 *kgr*) nöthig, um die Axe in der Geschwindigkeit von 600 Touren pro Minute zu erhalten, während der Elektromagnet erregt war. Der Leerlauf in dieser Geschwindigkeit wurde durch 2 Pfund 13 Unzen (1·27574 *kgr*) aufrecht erhalten, so dass zur Drehung des Ankers nöthig waren 1·07729 *kgr*. Die Geschwindigkeit, mit der die Gewichte dabei fielen, war 517 Fuss in 15 Minuten (157·535 *m* in 13 Minuten). Bei dieser Umdrehung wurde in dem Calorimeter in 15 Minuten eine Temperaturerhöhung von 1·85° F. erreicht. Da aber ausser in dem Calorimeter noch in dem übrigen Theil des Schliessungskreises Wärme erzeugt wurde, ferner in dem Eisen des Ankers FOUCAULT'sche Ströme erzeugt wurden und durch die Funken Energie verloren ging, so berechnet sich die ganze Temperaturerhöhung auf 2·46° F. (= 1·3667° C). Der Wasserwerth des Calorimeters war = 1·114 Pfund Wasser (0·50530 *kgr*). Die erzeugte Wärme ist daher 0·69073 Calorien. Da die dazu nöthige Arbeit = 2 × 1·07729 × 157·535 = 339·42 Kilogrammeter war, so ergab sich das mechanische Wärmeäquivalent zu

$$J = \frac{339\cdot42}{0\cdot69073} = 491\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

So machte JOULE in derselben Weise noch eine Reihe von weiteren Versuchen, die mehr oder minder übereinstimmende Werthe ergaben und deren Schluss war, dass das mechanische Wärmeäquivalent = 838 Fusspfund ist, wobei als Einheit der Wärmemenge diejenige genommen ist, die 1 Pfund Wasser um 1° FAHRENHEIT erhöht. In Kilogrammmetern und Celsiusgraden ausgedrückt, ergiebt sich so

$$J = 459\cdot62.$$

2) Umwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst der Reibung von Flüssigkeiten in capillaren Röhren.

Am Schluss des eben genannten Aufsatzes führt JOULE[1]) kurz an, dass er einen Apparat benützt habe, welcher aus einem Stempel bestand, der von einer

[1]) JOULE, l. c., pag. 38.

Anzahl Löchern durchbohrt war und der in einem Glassgefäss von ungefä 7 Pfund Wasser arbeitete. Er erhielt dadurch für J den Werth 770 Fusspfu pro 1° F., d. h.

$$424 \cdot 6 \text{ Kgrm. pro } 1^\circ \text{ C.}$$

3) Umwandlung von Arbeit in Wärme durch Verdichtung und Verdünnung der Luft.

In einer folgenden Arbeit untersuchte JOULE[1]) die Wärmeerzeugung b rascher (adiabatischer) Compression von Luft. Zu diesem Zweck brachte das Gefäss, in welchem die Luft comprimirt wurde, selbst in ein Calorimet in welchem er die Temperaturerhöhung des Wassers durch ein sehr genau Thermometer, das noch $\frac{1}{100}{}^\circ$ F. zu messen gestattete, bestimmte. In de Compressionsgefäss wurde die Luft durch eine Druckpumpe auf etwa 22 Atm sphären verdichtet. Die dabei entstehende Temperaturerhöhung des Calorimete wurde bestimmt. Die durch die Reibung der Pumpe und die Bewegung d Wassers allein herrührende Temperaturerhöhung wurde durch besondere V suche ermittelt. Bei einem Versuch ergab sich z. B. die Temperaturerhöhu des Calorimeters, schon corrigirt wegen der Pumpenreibung und der äusse Strahlung, zu 0·285° F. Der Wasserwerth des Calorimeters war bestimmt u es entsprach diese Temperaturerhöhung einer Wärmemenge von 13·628 en Calorien (Pfund, Grade F).

Die Arbeit bestimmte sich nach dem MARIOTTE'schen Gesetz aus dem fangs- und Enddruck und dem Volumen des Recipienten zu 11220·1 Fusspfu Es ergab sich daher das mechanische Wärmeäquivalent

$$J = \frac{11220 \cdot 20}{13 \cdot 628} = 823 \, \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Calorien}} = 451 \cdot 4 \, \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} .$$

Als Mittel aus einer Reihe solcher Versuche, die sich durch den Grad Compression unterschieden, erhielt JOULE so

$$J = 797 \, \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 436 \cdot 1 \, \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} .$$

In ähnlicher Weise, nur umgekehrt, machte JOULE auch Versuche, bei de in dem Recipienten zuerst comprimirte Luft enthalten war, die dann in Atmosphäre austrat. Die dabei entstehende Abkühlung im Calorimeter wu gemessen und ergab in verschiedenen Versuchsreihen

$$J = 820, \, 814, \, 760 \, \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 449 \cdot 8, \, 446 \cdot 5, \, 416 \cdot 8 \, \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} .$$

4) Umwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung von Flüssigkeiten.

Die ausführlichsten und genauesten Messungen von J stellte JOULE an, ind er durch Reibung Wärme erzeugte. In einer ersten kürzeren Abhandlun gab er Versuche an, die er mit Wasser und Wallrathöl angestellt hatte, in de er Schaufelräder bewegte. Aus diesen Versuchen ergaben sich die Werthe

$$J = 781 \cdot 8, \, 782 \cdot 1 \, \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 428 \cdot 8, \, 430 \cdot 0 \, \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} .$$

---

1) JOULE, Phil mag. (3) 26, pag. 369. 1845; l. c., pag. 56 ff.

2) JOULE, Phil. mag. (3) 31, pag. 173. 1847.

3) JOULE, Phil. Trans. 1850, pag. 61; l. c., pag. 87 ff.

Die genauesten und sorgfältigsten Versuche aber stellte JOULE in einer folgenden ausführlichen Arbeit an[8]), bei deren Abfassung die Lehre von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit allmählich schon mehr Boden unter den Physikern gewonnen hatte.

a) Reibung von Wasser. Ein messingenes Schaufelrad mit 8 Reihen sich drehender Arme, welche zwischen 4 Reihen feststehender Flügel arbeiten, dreht sich in einem kupfernen Gefäss. Das Rad konnte in Bewegung gesetzt werden und die bei der Bewegung nöthige Arbeit konnte zugleich gemessen werden durch eine Vorrichtung, welche in Fig. 560 dargestellt ist. Eine Walze *f*, welche leicht mit der Axe des Reibungsapparates (der in dem auf dem Schemel *g* stehenden Gefäss sich befindet) in Verbindung gebracht werden konnte, enthielt aufgewickelt eine doppelte Schnur, welche mit den beiden Trommeln *aa* befestigt war und auf sie aufgewunden war. Die Axen dieser Trommeln liefen leicht und fast ohne Reibung in den Rädern *dd*. Auf den Trommeln *bb*, die an *aa* befestigt waren, waren Schnüre aufgewickelt, die die Gewichte *ee* trugen, deren augenblicklicher Stand resp. Geschwindigkeit an den Maassstäben *kk* abgelesen werden konnte. Die Gewichte wogen jedes 29 Pfund engl., bei anderen Versuchen 10 Pfund engl. (13·1542 resp. 4·5359 *kgrm*). Sie hatten eine Fallhöhe von ungefähr 63 Zoll (1·6 *m*), bis sie auf den Boden aufschlugen. Es wurde jedesmal die Temperaturerhöhung des Wassers gemessen und dann ein weiterer Versuch gemacht, ohne dass der Reibungsapparat in Gang war, um die Strahlung zu messen. Bei der ersten Reihe von Versuchen hatten die Bleiklötze sammt dem Stück Schnur, das mitzog, Gewichte von 203066 und 203086 Gran. (11·9933



und 11·9955 *kgrm*). Die Fallgeschwindigkeit der Gewichte war 2·42 Zoll p Secunde $\left(0·060842\ \frac{m}{sec}\right)$. Die Zeit jedes Versuches betrug 35 Min. Nach jed Aufschlagen wurden die Gewichte wieder aufgezogen und die Reibung neuert 20 solche Operationen machten einen Versuch. Es war z. B. be ersten Versuch

	Gesammtfallhöhe der Gewichte in Zoll	Mittlere Temperatur der Luft	Temperatur des Apparates Anfang	Temperatur des Apparates Ende	Gewinn an Temperat.
Reibung . .	1256·96	57·698° F.	55·118°	55·774°	0·656°
Strahlung .	0	57·868° F.	55·774°	55·882°	0·108°

Als Mittel aus 40 solchen Versuchen ergab sich als Temperaturzunah des Apparats durch die Reibung allein (ohne Strahlung) 0·563209° F. I Wasserwerth aller einzelnen Theile des Apparates wurde theils gemess theils berechnet und es ergab sich so die ganze entwickelte Wärmemenge 7·842299 engl. Calorien (1·9762 Cal.). Die Arbeit bestimmte sich folgend maassen. Die Gewichte betrugen 406152 Gran (23·9878 *kgr*). Die Grösse (Reibung ergab sich durch besondere Versuche gleich 2837 Gran. Es bl folglich als wirksames Gewicht übrig 403315 Gran = 23·8200 *kgr*. Diese fie im Ganzen 1260·248 Zoll oder corrigirt wegen der Endgeschwindigl 1260·096 Zoll, was einer Arbeit von 6050·186 Fusspfund entspricht. Da a ausserdem die Elasticität der Stricke noch, nachdem die Gewichte den Boc erreicht hatten, 16·928 Fusspfund Arbeit leisteten, so ist die corrigirte Arl 6067·114 Fusspfund, und daher

$$J = \frac{6067·114}{7·842299} = 773·64\ \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 424·30\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

b) Reibung von Quecksilber. Der Apparat für Reibung von Que silber war kleiner als der für Wasser benutzte, hatte 6 drehbare und 8 fe Flügel und bestand aus Eisen. Um die Wärmecapacität des Apparates zu l stimmen, wurde er, im Ganzen erwärmt, in ein Wassercalorimeter gebracht u dessen Temperaturerhöhung gemessen. Im Uebrigen wurden die Versu ganz ebenso angestellt, wie die für Wasser. Als Mittel aus einer ersten Se ergab sich

$$J = 773·762\ \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 424·37\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

Als Mittel aus einer zweiten Serie

$$J = 776·303\ \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 425·77\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

c) Reibung von Gusseisen auf Gusseisen. Auch die Reibung fes Körper benutzte JOULE, indem er, wie Fig. 561 zeigt, vermittelst der Axe *a* Rad *b* in Umdrehung versetzte, das eben abgeschliffen war. An dieses R konnte vermittelst des Hebels *f* und des Rahmens *c* ein feststehendes Rad *d* regulirbarem Druck angedrückt werden. Der ganze Apparat war mit Quecksil gefüllt. In zwei Serien von Versuchen ergab sich so

$$J = 776·997\ \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 426·14\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}$$

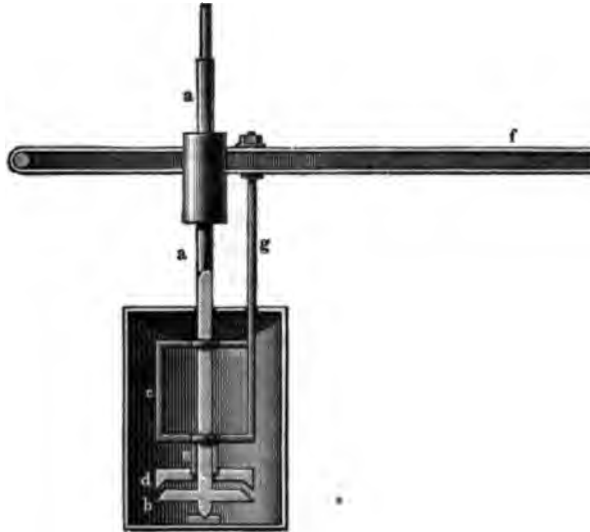
und

$$J = 774·880\ \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 425·00\ \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

Als Mittel aus allen diesen Versuchen ergiebt sich folgendes. Corrigirt man ie Gewichte auf den leeren Raum und setzt man die specifische Wärme des lassers zwischen 13 und 15° gleich 1, so ist

$$J = 772 \frac{\text{Fusspfund}}{\text{engl. Cal.}} = 423{\cdot}4 \frac{\text{Kgrmmt}}{\text{Cal.}}.$$

Diese Versuche JOULE's zeigten also mit Evidenz, dass der Satz von der equivalenz von Arbeit und Wärme richtig ist. Auch war bei der Sorgfalt, mit :r JOULE seine Messungen gestellt und diskutirt tte, die von ihm gefunne Zahl für J als im esentlichen richtig anzuıen. Gegenüber diesen obachtungen haben einige dere kurz danach angellte keine erhebliche Beıtung, insofern sie wesentı abweichende Werthe ı J ergeben, sondern sie d von Interesse hauptlhlich desshalb, weil sie n Theil noch andere Meıden zur Bestimmung von enutzen Dies sind haupthlich die interessanten rsuche von HIRN[1]), von ıen folgende angeführt werden mögen.



(Ph. 561.)

α) Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Stoss. HIRN brachte ischen einen starken parallepipedischen Steinblock von 941 *kgr* Gewicht und en eisernen Cylinder (Widder) von 350 *kgr* Gewicht einen Bleiklotz an ın ca. 3 *kgr* Gewicht), welcher eine Höhlung zur Aufnahme von Wasser und s Thermometers hatte. Der Widder wurde um bestimmte Höhen gehoben, die ısweichung des Steinblocks gemessen. Daraus ergab sich die durch den Stoss rlorene lebendige Kraft, die zur Erwärmung des Bleis dienen musste. Die so tstandene Wärmemenge wurde durch das Thermometer nach Bestimmung des asserwerths gemessen. Es ergab sich so z. B. bei einer Arbeit von 280·42 *kgr* ıe Wärmeerzeugung von 0·65955 Cal., woraus

$$J = 425{\cdot}2 \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}$$

:h berechnet.

β) Verwandlung von Wärme in Arbeit durch Dampfmaschinen. ie wichtigsten und zu seiner Zeit interessantesten Versuche aber stellte HIRN[2]) ıer das mechanische Wärmeäquivalent dadurch an, dass er dasselbe aus der :rwandlung von Wärme in Arbeit bestimmte, wie sie von Dampfmaschinen leistet wird. Diese Versuche waren zu der damaligen Zeit deswegen von sonderer Wichtigkeit, weil sie den Satz von der Erhaltung der Energie auf

[1]) HIRN, Récherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur 1858, pag. 1. Théorie canique de la chaleur I. 1865.

[2]) HIRN, l. c.

schlagende Weise bestätigten. Heutzutage wird bei allen Messungen über Dampfmaschinen oder Kältemaschinen diese Bilanz als nothwendige Probe auf die Richtigkeit der Messungen angesehen. Die Bilanz besteht bei Dampfmaschinen darin, dass die ganze, dem Cylinder zugeführte Wärmemenge abzüglich der im Condensator wieder gewonnenen Wärmemenge gleich der gesammten Arbeit sein muss, welche die Dampfmaschine dabei leistet, falls man die Wärmemengen mit J multiplicirt. Und bei Kältemaschinen besteht die Bilanz darin, dass die gesammte, dem Refrigerator entzogene Wärmemenge (mit J multiplicirt) plus der zum Betrieb des Compressors nothwendigen Arbeit gleich der gesammten an den Condensator abgegebenen Wärmemenge (mit J multiplicirt) sein muss. Offenbar hat man, wenn man die Wärmemenge und die Arbeit unabhängig misst, dadurch auch die Mittel, um J zu bestimmen.

Dies that nun HIRN, und obwohl die so ermittelten Werthe von J durchaus keinen Anspruch machen können, als gleichwerthig mit den aus den feinen Versuchen von JOULE bestimmten zu gelten, sind sie doch in Anbetracht der complicirten Verhältnisse, aus denen sie gewonnen sind, von besonderem Interesse. Die Wärmemengen, die dem Cylinder zugeführt wurden, wurden durch die Menge des verdampften Wassers und die Temperatur der Ueberhitzung aus den REGNAULT'schen Zahlen bestimmt, die Wärmemenge, die im Condensator abgegeben wurde, durch die Menge des Einspritzwassers und die Temperatur derselben ermittelt. Die durch Strahlung nach aussen abgegebene Wärme wurde allerdings nicht bestimmt, sondern möglichst klein gemacht. Bei neueren Versuchen derselben Art bestimmt man diese Strahlung, die nicht unbeträchtlich ist, ebenfalls direkt. Endlich wurde die Arbeit der Dampfmaschine durch Indiciren gemessen. Die einzelnen Beobachtungen geben weit auseinanderstehende Werthe für J. Als Mittel aus allen Zahlen hat CLAUSIUS[1]) den Werth $J = 41$[illegible] berechnet. Wie viel genauere Werthe von J man heute nach dieser Methode bestimmen könnte, zeigen unter Anderem die Versuche an Kältemaschinen, welche in der Versuchsanstalt in München von SCHRÖTER[2]) angestellt wurden. Die Bilanz ergab sich bei diesen gewöhnlich innerhalb 1 % richtig.

γ) Verwandlung von Arbeit in Wärme durch den Ausfluss von Wasser unter hohem Druck.

Aehnlich wie JOULE (oben pag. 399) brachte auch HIRN[3]) Wasser durch eine Capillare zum Ausströmen und bestimmte die dabei entstehende Wärmemenge. Das Wasser wurde durch eine Druckpumpe durch die Capillare hindurchgetrieben. Der Druck auf die Fläche des Stempels der Pumpe, welche 0·000368 m^2 Fläche hatte, betrug 167 *kgr*. Das aus diesem Versuch sich ergebende Wärmeäquivalent war $J = 433 \frac{kgr}{\text{Cal.}}$.

II. Systematik der Versuche zur Bestimmung von J.

Nachdem so die ersten Versuche zur Bestimmung von J angegeben sind, soll nun ein systematischer Ueberblick über sämmtliche angewendeten Methoden und die dabei erzielten Resultate gegeben werden, wobei wir nur die neuesten

[1]) CLAUSIUS, Fortschr. d. Phys. 1885, pag. 21.

[2]) SCHRÖTER, Vergleichende Versuche an Kältemaschinen. München 1890. Auch weitere, noch nicht zusammenfassend publicirte Versuche in Bayrisches Industrie- und Gewerbeblatt (Zeitschr. des polytechn. Vereins). München 1892—1894.

[3]) HIRN, l. c.

ersuche von ROWLAND, DIETERICI, MICULESCU einer besonderen, ausführlichen esprechung unterwerfen. Die verschiedenen Methoden lassen sich in folgende lassen eintheilen:

1. Verwandlung von Wärme in Arbeit oder umgekehrt durch Vermittelung der Gase.

Zu dieser Klasse gehören zunächst zweierlei verschiedene Processe, nämlich

1) adiabatische Processe,
2) isotherme Processe.

Was 1) die adiabatischen Processe anlangt, so handelt es sich darum, die Wärmeentwickelung bei der adiabatischen Compression oder Expansion der Gase zu bestimmen. Diese Versuche sind von JOULE 1845 angestellt und oben pag. 400 angeführt.

Sie ergaben

$$J = 443{\cdot}8 \text{ und } 437{\cdot}8.$$

Was 2) die isothermen Processe angeht, so ist die Formel, welche J aus er Gasconstante und den specifischen Wärmen bei constantem Druck und bei onstantem Volumen abzuleiten gestattet, bereits oben (pag. 397) erwähnt. Auf eser Formel beruht die erste Berechnung von J durch ROBERT MAYER.

Es ist jedoch bei dieser Berechnung zu bemerken, dass sie sich auf die nnahme eines vollkommenen Gases stützt und in Folge dessen bei wirklichen asen Abweichungen und Ungenauigkeiten ergeben muss.

Für homogene Körper jeden Aggregatzustandes folgt aus der mechanischen ärmetheorie (s. den Aufsatz »Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie«) e Formel

$$c_p - c_v = \frac{T}{J}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Setzt man $\frac{c_p}{c_v} = k$, so folgt

$$J = \frac{T}{c_p\left(1 - \frac{1}{k}\right)}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p.$$

Folgt das Gas dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz

$$pv = RT,$$

o ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p},$$

lso

$$\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R^2}{p \cdot v} = \frac{R}{T}$$

nd

$$J = \frac{Rk}{c_p(k-1)}.$$

Sind aber Abweichungen vom MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz vorhanden, o kann der Ausdruck für J complicirter werden. Zwar, wenn man das VAN DER VAAL'sche Gesetz annimmt, ist das dann nicht der Fall, wenn man darin das Glied $\frac{a}{v^2}$ als klein ansehen kann. Denn aus

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

olgt dann

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b}$$

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p+\frac{a}{v^2}},$$

also

$$\frac{dp}{dT}\frac{dv}{dT} = \frac{R^2}{(v-b)\left(p+\frac{a}{v^2}\right)} = \frac{R}{T}.$$

Muss man aber $\frac{a}{v^2}$ berücksichtigen, so ergeben sich complicirte Ausdrücke, die thatsächlich eine Abweichung anzeigen (s. Anwendungen der mech. Wärmetheorie).

Es ist aber weiter zu bemerken, dass der berechnete Werth von J sehr wesentlich abhängt von k, und dass ein Fehler in k procentisch sehr stark in J eingeht, weil die Differenz $k-1$ vorkommt.

In der That berechnet ROWLAND[1]) für J in der Breite von Baltimore (denn da im Zähler von J Kilogramme als Gewichte vorkommen, so hängt der Zähler von der Schwerkraft, von dem Werthe von g, also von der geographischen Breite ab) folgende Zahlen:

Unter Annahme des Werthes von k, wie ihn RÖNTGEN gefunden hat, $k = 1{\cdot}4053$, ist $J = 430{\cdot}3$,

unter Annahme des Werthes von k, wie ihn AMAGAT gefunden hat, $k = 1{\cdot}397$, ist $J = 436{\cdot}6$

unter Annahme des Werthes von k, wie er aus REGNAULT's Messungen über die Schallgeschwindigkeit sich ergiebt

$$\left(v = 331{\cdot}78\ \frac{m}{sec}\right)$$

ist $J = 429{\cdot}6$.

Als Mittel aus diesen Zahlen berechnet sich

$$J = 427{\cdot}7$$

für die Breite von Baltimore (39° 18′ 9, $g = 9{\cdot}8005$) und unter der Annahme, dass Wasser von ca. 14° die specifische Wärme 1 hat.

B. Verwandlung von Wärme in Arbeit oder umgekehrt durch Vermittelung von gesättigten Dämpfen.

Aus der mechanischen Wärmetheorie (s. d.) ergiebt sich für die Verdampfungswärme r von Flüssigkeiten die Formel

$$r = \frac{T}{J}\frac{dP}{dT}(s-\sigma),$$

worin P der Druck des gesättigten Dampfes, s das specifische Volumen gesättigten Dampfes, σ das specifische Volumen der Flüssigkeit ist. Da REGNAULT für eine Reihe von Flüssigkeiten r und P in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur genau gemessen hat, da ferner σ leicht zu bestimmen ist, so kann man aus dieser Formel J berechnen, falls man s kennt. Es ist aber gerade die Messung von s eine sehr schwierige, und obwohl in der letzten Zeit mehrfache Bestimmungen von s ausgeführt wurden (s. den Artikel Dämpfe), so ist doch auf diese Weise

---

[1]) ROWLAND, Proc. Ann. Acad. 15, pag. 147. 1879/80.

ein genauer Werth von J nicht zu ermitteln. PEROT[1]) fand mit den von ihm bestimmten Werthen von s für J die Zahl 424·63.

C. Verwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt mit Hilfe von Dampfmaschinen und Kältemaschinen.

Es ist bereits oben pag. 403 gezeigt worden, dass HIRN aus den Messungen an Dampfmaschinen angenäherte Werthe für J erhalten hat. Zu genauer Bestimmung von J sind die Verhältnisse bei dieser Methode zu complicirt.

D. Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung.

Die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen scheinen die genauesten zu sein. Wir haben schon oben die Messungen von JOULE angeführt, welcher 1850 durch Reibung von Wasser die Zahl 423·9, durch Reibung von Quecksilber die Zahl 424·7, durch Reibung von Gusseisen die Zahl 425·2 erhielt. Aehnliche Versuche mit Reibung von Metallen in Quecksilber machte FAVRE[2]) 1858 und erhielt dabei den Werth 413·2. Auch HIRN[3]) machte eine grosse Anzahl von Reibungsversuchen und erhielt dabei Werthe zwischen 400 und 450.

PULUJ[4]) hat einen sehr einfachen Apparat construirt, um nach dieser Methode das mechanische Wärmeäquivalent zu bestimmen. Durch eine Schwungmaschine wird eine vertikale Axe gedreht, auf welcher zwei genau mit Reibung in einander passende Hohlkegel aus Eisen sitzen. Der Hohlraum ist mit Quecksilber gefüllt, in welches ein Thermometer taucht. Der innere Kegel, der über den äusseren herausragt, trägt auf seinem Deckel einen Holzbalken, welcher mittelst einer Schnur, die über eine Rolle geht, mit einer Wagschale mit Gewichten verbunden ist. Man dreht den Apparat gleichmässig und belastet die Wagschale so, dass sie in bestimmter Stellung in Ruhe bleibt. Diese Methode der Arbeitsmessung ist von HIRN zuerst angegeben worden. Daraus findet man die mechanische Arbeit. Die Reibung der Kegel erzeugt die Wärme, welche direkt gemessen wird. Auf diese Weise erhielt PULUJ den Werth

$$J = 426{\cdot}6.$$

SAHULKA (l. c.) erhielt mit diesem Apparat, bei kleiner Veränderung desselben,

$$J = 426{\cdot}262.$$

Die ausführlichste und genaueste Arbeit über die Wärmeerzeugung durch Reibung ist die von ROWLAND[5]), deren Resultate etwas ausführlicher angegeben werden sollen.

Die erste Aufgabe, die sich ROWLAND stellte, war eine sehr sorgfältige Zurückführung seiner Quecksilberthermometer auf das Luftthermometer und auf die absolute Scala, wobei er als Gasgesetz nach den Versuchen von THOMSON und JOULE die bekannte Formel von RANKINE anwendete[6])

---

[1]) PEROT, Journ. de phys. (2) 7, pag. 129. 1888.

[2]) FAVRE, Compt. rend. 46, pag. 337. 1858.

[3]) HIRN, Théor. méc. de la chaleur, Bd. I. 1861.

[4]) PULUJ, POGG. Ann. 157, pag. 437 u. 149. 1876, s. auch SAHULKA, WIED. Ann. 41, pag. 748. 1890.

[5]) ROWLAND, Proc Am. Soc. 15, pag. 75. 1879. 80.

[6]) s. KIRCHHOFF, Vorlesungen über Wärme, pag. 87.

$$\frac{pv}{T} = R\left(1 - m\frac{T_0}{T}D\right),$$

worin D die Dichtigkeit des Gases bezogen auf Luft von 0°, T_0 die Zahl 273, m eine Constante (0·33° C.) ist.

Die nächste Aufgabe bestand in einer Untersuchung der specifischen Wärme des Wassers in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, und hier zeigte ROWLAND, was auch durch andere spätere Messungen (s. specifische Wärme, auch die jüngste Arbeit von LÜDIN[1]) bestätigt wurde, dass die specifische Wärme des Wassers von 0° bis 30° abnimmt, wenn man die Temperaturen mit dem Luftthermometer misst.

Im Uebrigen war das Princip der Methode dasselbe, welches JOULE angewendet hatte, nur wurde mit viel grösseren Kräften und Mitteln gearbeitet. In dem Wassercalorimeter wurden Schaufelräder von besonderer Form gedreht. Die Drehung geschah durch einen Petroleummotor, und die Arbeit, die dabei aufgewendet wurde, wurde im Princip ebenso gemessen, wie es JOULE bei den ersten oben erwähnten Versuchen gethan hatte. Auf die vielen sorgfältigen Untersuchungen zur Berücksichtigung aller Fehlerquellen kann hier nicht näher eingegangen werden. Es ist darüber die Originalarbeit einzusehen. Jeder Versuch bestand aus einer grossen Menge von Theilversuchen, indem die Temperatur des Calorimeters immer höher getrieben wurde (bis über 40°) und fortlaufende Messungen der Arbeit vorgenommen wurden. Dadurch konnte ROWLAND nun für jede Temperatur des Calorimeterwassers zwischen 5° und mehr als 40° das mechanische Wärmeäquivalent bestimmen. Nahm er nun die specifische Wärme des Wassers bei allen Temperaturen gleich 1 an, so ergab sich, dass das so berechnete mechanische Wärmeäquivalent eine regelmässige Abnahme zeigte, wenn man von 5° an zu höheren Temperaturen überging, bis zu 30°. Darüber hinaus aber bis zu 40°, resp. so weit überhaupt beobachtet wurde, nahm der berechnete Werth von J wieder zu. Das heisst mit anderen Worten, die Annahme für die specifische Wärme $c = 1$ liefert bei Temperaturen von 5° bis 30° zu grosse Werthe für die Wärmemenge, bei Temperaturen über 30° zu kleine. Daraus folgt, was ROWLAND, wie oben angeführt, auch direkt gezeigt hatte, dass die specifische Wärme des Wassers von 5° bis 30° regelmässig abnimmt, oberhalb 30° aber wieder zunimmt. Die Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalents auf diesem Wege liefert dann überhaupt das schärfste Mittel, um diese Veränderlichkeit von c zu bestimmen. Die Mischungsmethode und andere calorimetrische Methoden sind viel grösseren Fehlerquellen ausgesetzt.

Die Resultate nun, zu denen ROWLAND gelangt ist, sind folgende. Bezieht man die Gewichte alle auf den leeren Raum und auf die Breite von Baltimore, wo $g = 9{\cdot}8005$ ist, und nimmt man die specifische Wärme des Wassers bei jeder von den angegebenen Temperaturen als 1 an, bestimmt man ferner die Temperaturen nach der absoluten Scala, indem man an dem Luftthermometer noch die Correcturen auf Grund der THOMSON-JOULE'schen Versuche anbringt, so erhält man folgende Werthe für J, entweder in $\frac{\text{Kilogrammetern in Baltimore}}{\text{Calorien}}$ oder im C. G. S.-System $\left(\frac{cm^2}{sec^2 \cdot C^0}\right)$.

[1] LÜDIN, die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur. Inaug.-Diss. Zürich 1895.

Werthe von *J*.

Kgrmmt. in Balt. / Cal.	C. G. S.-Einheiten $\frac{cm^2}{sec \cdot C^0}$	Temp.	Kgrmmt. in Balt. / Cal.	C. G. S.-Einheiten $\frac{cm^2}{sec \cdot C^0}$
429·8	42120000	21°	426·2	41770000
429·5	42090000	22°	426·1	41760000
429·3	42070000	23°	426·0	41750000
429 0	42040000	24°	425·9	41740000
428·8	42020000	25°	425·8	41730000
428·5	42000000	26°	425·7	41720000
428·3	41980000	27°	425·6	41710000
428·1	41960000	28°	425·6	41710000
427·9	41940000	29°	425·5	41700000
427·7	41920000	30°	425·6	41710000
427·4	41890000	31°	425·6	41710000
427·2	41870000	32°	425·6	41710000
427·0	41850000	33°	425·7	41720000
426·8	41830000	34°	425·7	41720000
426·6	41810000	35°	425·8	41730000
426·4	41790000	36°	425·8	41730000

ı anderen Breiten als Baltimore sind zu den Zahlen in der zweiten Spalte
ımt. / ɹl.) folgende Correctionen hinzuzufügen.

ite	Corr.	Breite	Corr.
0	+ 0·89	50	— 0·41
0	+ 0·82	60	— 0·47
0	+ 0·63	70	— 1·06
0	+ 0·34	80	— 1·26
0	+ 0·08	90	— 1·33

Die Correction beträgt in
Manchester . — 0·5
Paris . . . — 0·4
Berlin . . . — 0·5

.OWLAND nimmt an, dass seine Zahlen zwischen 10 und 30° höchstens um
ɔnsicher sind.

'ast gleichzeitig mit diesen Versuchen von ROWLAND bestimmte JOULE[1]) noch einmal die Zahl *J* durch Reibung von Wasser in einem Calorimeter ːrhielt genau so wie früher

$$J = 423{\cdot}9$$

ι. 15°, während nach ROWLAND bei dieser Temperatur $J = 428$ ist.

Jebrigens hat ROWLAND[2]) gezeigt, dass an den JOULE'schen Zahlen einige cturen angebracht werden müssen. JOULE's Thermometer waren mit einem nometer von FASTRÉ verglichen. Nun zeigen aber, wie ROWLAND durch eichung gefunden hat, die Thermometer von FASTRÉ zu hoch gegenüber Luftthermometer, und dadurch kommt zu den JOULE'schen Zahlen eine re Correctur von 0·3ꝗ. Ferner ist die von JOULE angenommene specifische e des Kupfers 0·09515 vermuthlich etwas zu gross; sie ist nur 0·922. ıs ergiebt sich eine positive Correction von 0·13ꝗ, so dass im Ganzen folgt

JOULE, Phil. Trans., pag. 365. 1878.
ı ROWLAND, l. c., pag. 179.

JOULE's Werth	423·9 bei 15·7°
Reduction für Luftthermometer	+ 1·3
Correction wegen sp. W. v. Kupfer	+ 0·5
	425·7.

Dies auf die Breite von Baltimore reducirt (+ 0·5), giebt 426·2, währen ROWLAND fand 427·3, also eine Differenz von 0·25 %.

Eine weitere Bestimmung nach derselben Methode der Reibung unternahm in jüngster Zeit MICULESCU[1]). Bei ihm wurden die reibenden Flügel durch ein Dynamomaschine getrieben, die etwa 1 Pferd leistete. Dieser Motor sass a einem Balancier, einem beweglichen Gestell auf, welches sich je nach der Arbe die der Motor leitete, zu drehen suchte und nur durch bestimmte Gewichte wied in die Normallage zurückgeführt wurde. Aus diesen Gewichten, der Tourenza und der Länge eines Hebelarms lässt sich die Arbeit bestimmen. Die calo metrische Messung geschah nicht in der Weise, dass man die Temperatur d Wassers sich durch die Reibung dauernd erhöhen liess, sondern umgekehrt d durch, dass man stets frisches Wasser von regulirbarer Menge in das Calor meter einfliessen liess, so dass die Temperatur constant blieb. Ob diese Method welche auch von HIRN zuweilen benutzt wurde, wirklich exact ist, erschei einigermaassen fraglich. Die Versuche von MICULESCU ergeben nun, wenn ma die Schwerkraft von Paris ($g = 980·96$) zu Grunde legt und annimmt, dass di specifische Wärme des Wassers zwischen 10° und 13° gleich 1 ist für J als Mittel aus 31 Versuchen

$$J = 426·84 \, \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}.$$

Aus den ROWLAND'schen Zahlen folgt für diese Einheiten $J = 427·8$, als ein Unterschied von nur 0·25 %[2]).

E. Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Stoss.

Die Versuche von HIRN über den Stoss von Blei sind oben (pag. 403) er wähnt worden. Sie führten zu dem Werthe $J = 425$.

F. Verwandlung von Arbeit in Wärme durch den Durchfluss von Flüssigkeiten durch Capillare.

Die oben angeführten Versuche von JOULE gaben $J = 424·6$, die von HIRN $J = 432·0$.

G. Verwandlung von Arbeit in Wärme vermittelst elektrischer Ströme.

Zuerst war es wieder JOULE, der, wie oben pag. 398 angeführt, Inductions ströme durch eine magnetoelektrische Maschine erzeugte, die nothwendige Arbe und die erzeugte Wärmemenge maass.

In ähnlicher Weise liess VIOLLE[3]) eine Kupferscheibe zwischen den Pole eines Elektromagneten in einem Calorimeter rotiren und maass die zur Rotatio aufgewendete Arbeit und die durch die FOUCAULT'schen Ströme erzeugte Arbei Die von ihm erhaltenen Werthe $J = 434·9$ bis $J = 437·4$ sind zu gross.

---

[1]) MICULESCU, Journ. de phys. (3) 1, pag. 104. 1892; Phys. Revue 1, pag. 624. 189

[2]) S. auch die Anordnungen und Versuche von GRIFFITH, Beibl. 18, pag. 322, 646. 1894 CHRISTIANSEN, WIED. Ann. 48, pag. 374. 1893.

[3]) VIOLLE, Ann. chim. phys. (4) 22, pag. 64. 1870.

Ausser den bisher angeführten direkten Methoden, bei denen die Arbeit l die Wärme jedesmal selbst gemessen werde, giebt es auch noch indirekte thoden, bei denen die Arbeit oder die Wärme aus anderen Daten bereits annt sind. Die wichtigste dieser Methoden ist:

H. Erzeugung von Wärme durch den elektrischen Strom in Drähten von bekanntem Widerstand.

Da das Produkt aus dem Quadrat der Stromstärke i und dem Widerstand w s Drahtes, wenn sie beide absolut gemessen werden, die Arbeit ohne teres bestimmt, welche zur Erzeugung und Aufrechterhaltung dieses Stromes dem Drahte nothwendig ist, so kann man sofort, wenn man die in diesem ht erzeugte Wärme calorimetrisch misst, die JOULE'sche Zahl berechnen. hwendige Voraussetzung dazu ist aber natürlich, dass Stromstärke und Widerd in absolutem Maass genau bekannt sind. Deswegen konnte diese Methode e genauen Resultate geben, bis der Werth des Ohms genau bestimmt war. ersten Messungen nach dieser Methode von QUINTUS ICILIUS[1]) u. LENZ konnten er noch keinen genauen Werth ergeben (399·7). JOULE[2]) machte im Jahre 1867 erimente nach dieser Methode und legte den Werth des Ohm der British ociation zu Grunde. Er erhielt den Werth $J = 25187$, indem er Fuss und zu Grunde legte. Dies ist $= 429{\cdot}4 \frac{kgrm.}{\text{Cal.}}$ Die Angaben von JOULE ehen sich auf die Breite von Manchester, auf die Temperatur 18·6° und auf ckfsilberthermometer. Je nachdem nun die B. A.-Einheit in Bezug auf das re Ohm einen anderen Werth als 1 hat, muss diese Zahl corrigirt werden. VLAND stellt (l. c.) folgende Tabelle auf:

Die B. A. Einheit ist	Ohm
1. nach dem B. A. Committee .	1
2. dto. corrigirt von ROWLAND .	0·993
3. KOHLRAUSCH	1·0193
4. ROWLAND	0·9911
5. H. F. WEBER	1·0014

Danach ist der Werth des mechanischen Wärmeäquivalenten nach JOULE rrigirt für BALTIMORE)

	J direkt bestimmt	J corr. für Luftherm.
1.	429·9	431·4
2·	426·9	428·4
3·	438·2	439·7
4.	426·1	427·6
5	430·5	432·0

Nach den jetzt festgelegten Bestimmungen ist

$$1 \text{ Ohm} = 1{\cdot}063 \text{ S. E.} = 1{\cdot}014 \text{ B. A. E.},$$

so 1 B. A. E. = 0·9862 Ohm

Danach wird nach den JOULE'schen Messungen

	J direkt bestimmt	J corr. auf Luftherm.
	423·95	425·45
Für Manchester giebt das	423·45	424·95

[1]) QUINTUS ICILIUS, POGG. Ann. 101, pag. 69. 1857.

[2]) JOULE, Rep. Committee El. Un. Lond. 1873, pag. 175.

Es ist ausserordentlich, wie nahe diese so corrigirten Werthe mit den von JOULE durch Reibung bestimmten übereinstimmen.

In derselben Weise wie JOULE machte auch H. F. WEBER 1878[1]) Bestimmungen nach der elektrischen Methode und gab den Werth

$$J = 428·15$$

in der Breite von Zürich, bezogen auf das Luftthermometer und bei 18°.

Da WEBER für die SIEMENS-Einheit den Werth 0·9536 Ohm annimmt, während sie 0·9407 Ohm ist, so ist WEBER's Zahl mit 0·9864 zu multipliciren und giebt so

$$J = 422·33$$

einen erheblich zu kleinen Werth. Auf die Ursache dieser Abweichung weist DIETERICI[2]) hin.

Einige Bestimmungen nach dieser Methode mit Zuhilfenahme des Eiscalorimeters hat JAHN[3]) angestellt. Er erhielt für J bezogen auf die mittlere Calorie (zwischen 0 u. 100) 426·56, bezogen auf die gewöhnliche Calorie (specifische Wärme des Wassers zwischen 15° u. 18° gleich 1 gesetzt) 430·56. Da er aber die SIEMENS-Einheit = 0·942 Ohm annahm, statt gleich 0·9407 Ohm, so reduciren sich seine Werthe auf

$$\left.\begin{matrix} 425·97 \\ 430·00 \end{matrix}\right\} \frac{\text{Kgrm.}}{\text{Cal.}} \quad \begin{matrix} \text{bezogen auf mittl. Calorie} \\ \text{,, \quad ,, \quad gew. Calorie.} \end{matrix}$$

Eine sorgfältige Untersuchung nach dieser Methode hat DIETERICI[4]) ausgeführt, wobei er ebenfalls wie JAHN das Eiscalorimeter anwendete. Er benutzte als Wärmeeinheit die mittlere Grammcalorie, welche so viel Eis von 0° in Wasser von 0° verwandelt, dass die entstehende Volumendifferenz gleich dem Volumen von 15·44 *mg* Quecksilber von 0° ist. Ferner legte er für das Ampère die von F. u. W. KOHLRAUSCH gefundene Grösse, für das Ohm den Widerstand einer Quecksilbersäule von 106 *cm* Länge zu Grunde. Mit diesen Werthen erhielt er als Mittel aus seinen Versuchen in absoluten C. G. S.-Einheiten

$$J = 4243·6 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0}$$

mit einem Fehler von $+ 0·17 \cdot 10^5$.

Da unterdess das Ohm mit grösserer Annäherung durch den Widerstand einer Länge von 106·3 *cm* Hg dargestellt wird, so ist diese Zahl mit $\frac{106}{106·3}$ zu multipliciren, wodurch man erhält

$$J = 4232 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0} \cdot$$

Da in Berlin, wo diese Versuche angestellt wurden, die Schwerkraft 981·2 $\frac{cm}{sec^2}$ ist, so ist

$$J = 431·3 \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} \cdot$$

Die mittlere specifische Wärme des Wassers, die der Verfasser benutzt hat, lässt sich nicht ohne Unsicherheit auf die specifische Wärme bei 0° reduciren. Unter der Annahme, dass der Verlauf der specifischen Wärme, wie ihn ROWLAND gefunden hat, auch unter 5° gültig ist, und dass über 30° die Aenderung von *c*

---

1) H. F. WEBER, Phil. mag. (5) 30. 1878.
2) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 409. 1888.
3) JAHN, WIED. Ann. 25, pag. 62. 1885.
4) DIETERICI, WIED. Ann. 33, pag. 417. 1888.

linear erfolgt, berechnet DIETERICI, dass die mittlere specifische Wärme $c_m = 1{\cdot}0045$ ist, die specifische Wärme für $0^\circ \cdot c_0 = 1$ gesetzt.

In Folge dessen ist J, wenn man es auf die Temperatur 0° beziehen will, mit 1·0045 zu dividiren, und man erhält so

$$J = 429{\cdot}4 \frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}} = 4213{\cdot}0 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0} \text{ bei } 0^\circ.$$

Bis auf wenige Zehntel stimmt das mit den ROWLAND'schen Werthen überein.

Erzeugung von Wärme durch die chemische Action einer Batterie.

Eine weitere Methode, um das mechanische Wärmeäquivalent indirekt zu berechnen, ist folgende: Es möge von einer Batterie, die die elektromotorische Kraft E hat, ein Strom von der Stärke i durch einen Stromkreis gesendet werden. Dann ist die gesammte Energie, die der Strom pro Secunde besitzt Ei. Nun tritt aber in der Batterie selbst chemische Action auf, und es möge n die Zahl der elektrochemischen Aequivalente sein, welche pro Secunde und Stromeinheit in der Batterie gebildet werden. Es sei ferner q diejenige Wärmemenge, welche erzeugt wird, wenn sich ein elektrochemisches Aequivalent bildet. Dann ist die gesammte Wärmemenge, welche in der Batterie pro Secunde erzeugt wird

$$nqi$$

Wenn nun die gesammte Wärme nq in Strom umgesetzt wird, so muss sein

$$Jnqi = Ei$$

oder

$$E = Jnq.$$

Dieselbe Betrachtung gilt auch für die elektromotorische Kraft des Polarisationsstromes, etwa in einem Wasservoltameter.

Nun kann man E absolut bestimmen, entweder indem man auf die absolute Messung des Ohm zurückgeht, oder direkt elektrostatisch mit einem absoluten Elektrometer und kann, wenn man die kritische Geschwindigkeit v kennt, E auch in Volt ausdrücken. Ferner ist n von KOHLRAUSCH bestimmt, q ist die zu messende Grösse, aus der man dann

$$J = \frac{E}{nq}$$

findet.

Nun ist für 1 DANIELL'sches Element $E = 10{\cdot}935 \cdot 10^{10}$ im Mittel (in *mm*, *gr*, *sec.*). Die Wärmetönung von 1 Aeq. $ZnSO_4$ abzüglich der Wärmetönung von 1 Aeq. $CuSO_4$ ist nach FAVRE u. SILBERMANN[1]) gleich 23993 Wärmeeinheiten, n ist nach KOHLRAUSCH $= 0{\cdot}001047$, woraus sich ergiebt

$$J = 444{\cdot}2 \frac{m}{C^0}.$$

Indess ist diese Methode wohl von allen die schlechteste, da erstens die Wärmetönungen, wie sie den wirklichen Processen (mit allen secundären Erscheinungen) in der Kette entsprechen, nicht gemessen sind, und da man hauptsächlich nie wissen kann, ob die gesammte chemische Wärme in Strom umgesetzt wird. Es ist daher diese Methode auch bloss deswegen mit besprochen worden, weil sie häufig noch angeführt wird.

---

[1]) FAVRE u. SILBERMANN, Ann. chim. phys. (3) 37. 1851.

III. Zusammenfassung der Resultate.

Aus dem Gesagten geht ohne Weiteres hervor, dass die beiden einzi Methoden, welche genaue Werthe des mechanischen Wärmeäquivalents ergel können, sind 1) die Reibungsmethode, 2) diejenige Methode, die bekannten elel schen Widerstand und bekannte Stromstärke anwendet. Die dritte Methode, wel an Genauigkeit mit diesen concurriren könnte, ist diejenige der Berechnung aus Gasconstante. Doch leidet diese an den Mängeln, dass erstens ideale Gase vor gesetzt werden, zweitens dass die Bestimmung der specifischen Wärme der G bei constantem Druck nicht in dem Maasse sicher ist, wie man es zur rechnung von J brancht.

Daher kommen nur die beiden ersten Methoden in Betracht und von nach der ersten angeführten Messungen sind die sichersten die von JOULE, von ROWLAND und von MICULESCU. Von den nach der zweiten Methode geführten Messungen sind die sichersten die von JOULE und DIETERICI. Es mö daher diese Resultate allein zusammengestellt werden.

I. Reibungsversuche.

Direkt gefundene Werthe.

		J	Temp.
JOULE	1850	423·9	15·7°
JOULE	1878	423·9	15·5°.

Diese Zahlen sind nach ROWLAND (s. o.) um 1·8 zu vergrössern, ha sächlich wegen der Reduction auf das Luftthermometer, und geben so

425·7.

Da in Manchester (Breite 53·5°) $g = 981{\cdot}32$ ist, so ist in absolutem M nach JOULE

$$J = 4177{\cdot}5 \cdot 10^4 \, \frac{cm^2}{sec^2 . C^0} \text{ bei } 15{\cdot}6.$$

Nach ROWLAND 1880 ist bei derselben Temperatur

$$J = 4188 \cdot 10^4 \, \frac{cm^2}{sec^2 . C^0} \cdot$$

Nach MICULESCU ist bei 11·5° in Paris (g 980·96) $J = 426{\cdot}84$, also in a luten Einheiten

$$4187{\cdot}1 \cdot 10^4 \, \frac{cm^2}{sec^2 C^0} \cdot$$

Nach ROWLAND ist bei derselben Temperatur

$$J = 4197 \cdot 10^4 \, \frac{cm^2}{sec^2 C^0} \cdot$$

II. Elektrische Versuche.

Nach JOULE 1867 ist der direkte Werth von J in Manchester bei 13·(

$$J = 429{\cdot}4 \, \frac{m}{C^0} \cdot$$

Auf das wahre Ohm reducirt (1·063 S) giebt das

$$J = 423{\cdot}45 \, \frac{m}{C^0} \cdot$$

Mit der Correction auf das Luftthermometer erhält man

$$J = 424{\cdot}95 \, \frac{m}{C^0} \text{ für } 18{\cdot}6^\circ \text{ in Manchester.}$$

Dies auf absolutes Maass reducirt, giebt

$$J = 4170{\cdot}1 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0} \text{ bei } 18{\cdot}6^\circ.$$

[Der Werth von ROWLAND für diese Temperatur ist $4182 \cdot 10^5$]. Endlich ist der Werth von DIETERICI, der sich auf 0° bezieht,

$$J = 4213{\cdot}0 \cdot 10^4 \text{ bei } 0^\circ.$$

Die Werthe von JOULE und von ROWLAND, sowohl diejenigen, welche aus Reibungsversuchen, als diejenigen, welche aus elektrischen Versuchen abgeleitet sind, unterscheiden sich um 0·3 %. Ebenso unterscheiden sich diejenigen von ROWLAND und MICULESCU um 0·3 %. Wir werden also die Mittel als wahrscheinlichste Werthe nehmen können und können sagen:

1) Das mechanische Wärmeäquivalent ist

$$J = 4176 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0},$$

wenn man die specifische Wärme des Wassers bei 18·6° gleich 1 setzt.

2) Es ist

$$J = 4176 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0},$$

wenn man die specifische Wärme des Wassers bei 15·6° gleich 1 setzt.

3) Es ist

$$J = 4192 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0},$$

wenn man die specifische Wärme des Wassers bei 11·5° gleich 1 setzt.

4) Es ist (mit grösserer Unsicherheit)

$$J = 4213 \cdot 10^4 \frac{cm^2}{sec^2 C^0},$$

wenn man die specifische Wärme des Wassers bei 0° gleich 1 setzt.

Will man das mechanische Wärmeäquivalent in $\frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}$ ausdrücken, so muss man eine bestimmte Breite festsetzen. Nehmen wir die Breiten von Berlin (52° 30′) und von München (48° 9′) und setzen für

$$\begin{array}{ll} \text{Berlin} & g = 981{\cdot}23 \\ \text{München} & g = 980{\cdot}77 \end{array} \frac{cm}{sec^2},$$

so wird J, wenn man die specifische Wärme des Wassers = 1 setzt,

	in Berlin	in München
1. bei 18·6°	425·6 $\frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}$	425·8 $\frac{\text{Kgrmmt.}}{\text{Cal.}}$
2. bei 15·6°	426·2 „	426·4 „
3. bei 11·5°	427·2 „	427·4 „
4. bei 0°	429·4 „	429·6 „

GRAETZ.

Mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik).

I. Historisches.

1) Die Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie hat bisher drei Perioden durchgemacht. In der ersten Periode wurden die Haupterfahrungssätze, die ihr zu Grunde liegen, an einzelnen Beispielen erkannt, und es wurde zugleich der Versuch gemacht, sie allgemein giltig zu definiren. Diese Erfahrungsthatsachen sind die beiden, dass 1) die Wärme Arbeit leisten kann und dass durch Arbeit Wärme erzeugt werden kann, und 2) dass die Arbeit, welche durch Wärme erzeugt werden kann, abhängig ist davon, dass die Wärme ein Temperaturgefälle hat und dass sie in angebbarer Beziehung zu diesem Temperaturgefälle steht. Diese Periode reicht bis in die Jahre 1842—1847. In ihr wurde die Wärme allgemein noch als Stoff angesehen, und obwohl die Umwandlungsfähigkeit von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme in einzelnen Fällen sicher erkannt war, konnte man sich nicht zu der Auffassung der Wärme als einer Energieform consequent durcharbeiten. Die ersten, welche die Umwandlung von Wärme in Arbeit und *vice versa* behaupteten und bewiesen, waren Graf RUMFORD[1]) und HUMPHRY DAVY[2]) (s. o. pag. 396). Als in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts die Verbreitung der Dampfmaschine eine immer grössere wurde, untersuchte SADI CARNOT[3]) die Gesetze derselben. Er stellte sich die Frage, von welchen Verhältnissen die Arbeitsleistung einer solchen Maschine abhänge. Er ging bei dieser Untersuchung auch von der Körperlichkeit der Wärme aus und fand das nach ihm benannte Gesetz, dass die Wärme, damit sie Arbeit leisten könne, von höherer zu tieferer Temperatur fallen müsse, ganz so wie das Wasser, um Arbeit zu leisten, von höherem zu niederem Niveau fallen müsse. Dieses CARNOT'sche Princip behält seine fundamentale Bedeutung, wenn es auch jetzt, seitdem man die Wärme als Bewegung, nicht als Stoff, betrachtet, in anderer Weise ausgesprochen wird. Die Ansichten von CARNOT wurden von CLAPEYRON[4]) in sehr eleganter Weise geometrisch und analytisch ausgearbeitet, und die Methoden von CLAPEYRON sind noch heute bei der Entwickelung der Theorie wichtig.

2) Die zweite Periode in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie beginnt zu der Zeit, als durch die Arbeiten von ROBERT MAYER[5]) (1842—45), JOULE[6]) (1845 u. f.), HELMHOLTZ[7]) (1847) das Gesetz von der Erhaltung der Energie gefunden und zu allgemeiner Anerkennung gebracht wurde. Die Wärme wurde von da an als Bewegungsenergie angesehen und es wurde die Aequivalenz von Wärme und Bewegung ausgesprochen. Diese Behauptung ging darauf hinaus, dass immer, wenn eine gewisse Anzahl Kilogrammeter Arbeit in Wärme verwandelt wird (unabhängig davon, auf welche Weise diese Umwandlung geschieht), dass dann immer eine bestimmte Anzahl Calorieen entstehen muss und umgekehrt.

---

[1]) RUMFORD, Phil. Trans. 18, pag. 286. 1798.

[2]) DAVY, Elements of Chemical Philosophy, pag. 94. 1799.

[3]) CARNOT, Reflexions sur la puissance motrice des feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824.

[4]) CLAPEYRON, Journ. de l'École polytechn. 18, pag. 170. 1834; POGG. Ann. Bd. 59, pag. 446. 1843.

[5]) ROBERT MAYER, Ges. Abhandlungen. Stuttgart 1892.

[6]) JOULE, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von SPRENGEL. Braunschweig 1872.

[7]) HELMHOLTZ, Die Erhaltung der Kraft. 1847. Ges. Abhandlg. I.

der erste, der diese Behauptung scharf aussprach und auch eine Methode zur Bestimmung dieser Zahl (des mechanischen Wärmeäquivalents) angab, war Robert Mayer. Experimentell wurde diese Zahl auf sehr verschiedenen Wegen von Joule und Anderen bestimmt wie oben pag. 397 ff. angegeben ist. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Wärme, wird als der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet.

Die nächste Aufgabe war, das Carnot'sche Princip, welches mit der neuen Anschauung über die Wärme unverträglich erschien, mit dieser in Uebereinstimmung zu bringen. Dies war die Aufgabe, welche sich Clausius[1] (1850) stellte, und welche er vollständig löste, indem er zeigte, dass ausser dem Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, ein zweiter Satz die Wärmeerscheinungen beherrsche, ein Satz, welchen er als zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnete und der direkt zu dem Carnot-schen Princip in dessen mathematischer Formulirung führt. Dieser allgemeine Satz lautet, dass die Wärme nie von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergeht, wobei der Beisatz von selbst sagen soll, ohne dass dabei sonst eine Veränderung in dem Körpersystem stattfindet. Auf ähnliche Weise behandelte dann W. Thomson[2]) und mit speciellen Hypothesen Rankine[3]) den zweiten Hauptsatz. Clausius wendete die beiden Hauptsätze an, um die Eigenschaften der Gase, die Vorgänge bei der Zustandsänderung von festen und flüssigen Körpern und einige elektrische Erscheinungen zu behandeln, und gab insbesondere auch eine auf diese Principien gebaute Theorie der Vorgänge in der Dampfmaschine. Diese letztere Aufgabe, die Behandlung der technischen Probleme der Dampfmaschinen, Kältemaschinen und anderer Maschinen wurde dann von Zeuner[4]) und anderen weiter ausgearbeitet. Auf Grund der Clausius'schen Gleichungen behandelte Kirchhoff[5]) (1858) in etwas anderer Form die Probleme der Auflösung von Salzen in Flüssigkeiten, der Absorption von Gasen und der Mischung von Flüssigkeiten und gab damit die erste Anwendung der Theorie auf chemische Probleme.

3) Die dritte Periode beginnt mit dem Ende der 70er Jahre. Während bis dahin im Wesentlichen diejenigen Probleme der Untersuchung unterworfen wurden, in welchen umkehrbare Kreisprocesse allein vorkommen, ist es einer der Fortschritte der neueren Behandlungen, dass sie diese Processe nur als Grenzfall der allgemeineren, nicht umkehrbaren Processe betrachten. Die nicht umkehrbaren Processe liefern Gleichungen, welche im Allgemeinen nicht einem Gleichgewichtszustand des betrachteten Vorganges entsprechen, während der Grenzfall der umkehrbaren Processe den Gleichgewichtszustand darstellt. Es entsprechen also die letzteren Probleme denjenigen, welche in der Mechanik als Probleme der Statik behandelt werden, während die ersteren den Problemen der Dynamik entsprechen. Bisher ist es allerdings noch nicht möglich, den veränderlichen Zustand der thermodynamischen Vorgänge vollständig durch Gleichungen darzustellen, sondern man kann nur Ungleichungen für diesen Fall aufstellen, welche im Falle des Gleichgewichts in bestimmte Gleichungen übergehen.

Ein zweiter Fortschritt der neueren Thermodynamik besteht darin, dass sie sich nicht auf die Behandlung derjenigen Vorgänge beschränkt, welche durch zwei

---

1) Clausius, Die mech. Wärmetheorie. Bd. I, 2. Aufl. 1876.

2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) 4, pag. 8. 105. 160. 1851; Scientific papers III.

3) Rankine, Phil. Mag. (4) 7, pag. 249. 1851.

4) Zeuner, Technische Thermodynamik, 3. Aufl. 1891.

5) Kirchhoff, Ges. Abh., pag. 454.

Variable allein bestimmt werden, sondern dass sie eine beliebige Anzahl Vari in ihre Rechnungen einzieht. Dadurch werden insbesondere eine grosse Ar chemischer Processe der Untersuchung zugänglich, die früher nicht zu behan waren.

Der dritte Fortschritt ist ein formeller. Es gelang die thermodynamis Vorgänge bei beliebigen Systemen von einer einzigen Function abhängi machen, so dass die Behandlung der Gleichgewichtszustände mathematisch ein einfaches Maximum-Minimumproblem reducirt ist.

Diese Fortschritte sind zunächst in einer lange unbekannt gebliebenen gr Arbeit von GIBBS[1] (1876) gemacht worden. Diese Arbeit enthält eine ausserorde tiefe und reichhaltige Behandlung allgemeiner physikalisch-chemischer Prob die jedoch leider zu wenig auf specielle Aufgaben angewendet ist. GIBB zunächst gezeigt, dass man für jedes bestimmte Problem eine charakteristi Function finden kann, deren Minimum oder Maximum den Gleichgewichtszu bestimmt. In derselben Weise arbeitete unabhängig MASSIEU[2]) und v. HELMHOLTZ[3]), der für bestimmte Fälle eine solche Function bildete, d den bezeichnenden Namen freie Energie gab. Dieselbe und eine a Function führte DUHEM[4]) unter dem Namen »Thermodynamisches Potential und wendete sie für eine Reihe von speciellen Aufgaben an. In der ne Zeit wurde diese Methode insbesondere von PLANCK[5]) ausgebildet und gewendet.

II. Entwickelung der allgemeinen Theorie.

A. Der erste Hauptsatz.

4) Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt aus, dass die Energie gegen äussere Einflüsse abgeschlossenen Systems bei allen Veränderunge Systems constant bleibt und dass bei einem nicht nach aussen abgeschlos System die Energie sich nur um so viel (positiv oder negativ) ändert, a ihm von aussen zugeführte positive oder negative Energie in irgend einer beträgt. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall, dass dem System aussen nur Wärme zugeführt oder entzogen wird und dass das System aussen nur mechanische Arbeit leiste oder dass ihm solche von aussen zug werde. Die Wärmeenge ist, das ist die Grundlage des ersten Hauptsatzes Art der Energie. Messen wir Wärmemengen in Calorieen, so entspricht Calorie einer Arbeit von $J = 427$ Kilogrammeter Arbeit (bei Annahm mittleren Calorie (ca. 15°) als Einheit, s. o. pag. 415). Wird also einem S eine Wärmemenge δQ zugeführt, so entspricht diese $J\delta Q$ Kilogrammetern A Wir wollen Wärmemengen, die dem System zugeführt werden, stets als p solche, die ihm entzogen werden, als negativ bezeichnen. Umgekehrt wir Arbeiten, die das System gegen äussere Kräfte leistet, als positiv, die von äusseren Kräften an dem System geleistet werden, als negativ bezei Bezeichnen wir alsdann die innere Energie des Systems (die man sich etw der kinetischen und potentiellen Energie der Moleküle bestehend denken mit U, so wird die zugeführte Wärmemenge $J\delta Q$ einerseits verbraucht, u

1) GIBBS, Thermodynamische Studien. Uebersetzt von OSTWALD. 1892.

2) MASSIEU, Journ. de phys. (6), pag. 216. 1877.

3) v. HELMHOLTZ, Wissenschaftl. Abh. II, pag. 958.

4) DUHEM, Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.

5) PLANCK, WIED. Ann. 30, pag. 562. 1887; 31, pag. 189. 1887; 32, pag. 462. 44, pag. 385. 1891.

innere Energie um dU zu ändern, andererseits um die Energie für den Betrag äusserer Arbeit δW, den das System etwa leistet, zu liefern. Es ist also

$$J\delta Q = dU + \delta W.$$

Dabei kann die äussere Arbeit δW gegen beliebige mechanische Kräfte geleistet werden.

Ein sehr häufig vorkommender Fall ist der, dass die äussere Arbeit darin besteht, dass das System sein Volumen gegen einen auf ihm lastenden Druck p ändert. In diesem Falle ist die Arbeit bei einer unendlich kleinen Volumenänderung dv, aber überall gleichem Druck

$$\delta W = p\,dv.$$

Wenn auf das System im allgemeinen eine Reihe von mechanischen Kräften wirken, deren Componenten nach beliebigen allgemeinen Coordinaten sind

$$\Psi_1\ \Psi_2\ \vdots\ \ldots\ \Psi_n$$

und wenn das System gegen diese Kräfte die allgemeinen Verschiebungen $\delta\psi_1\ \delta\psi_2\ \ldots\ \delta\psi_n$ erfährt, so ist der Betrag der nach aussen geleisteten Arbeit in diesem Fall

$$\delta W = \Psi_1 \delta\psi_1 + \Psi_2 \delta\psi_2 + \ldots \Psi_n \delta\psi_n = \sum_i \Psi_i \delta\Psi_i \cdot$$

Die äussere Arbeit, die ein System bei einer endlichen Veränderung leistet, hängt wesentlich ab von dem Wege, auf dem das System sich verschiebt, da die äusseren Kräfte hier als von der Temperatur des Systems abhängig angenommen werden können oder müssen, im Allgemeinen also kein Potential haben, wenn man die Temperatur ebenfalls als Variable betrachtet. Die innere Energie des Systems ist als abhängig zu betrachten von der Temperatur und von den Parametern, welche den Zustand des Systems bestimmen, speciell also von dem Volumen des Systems, resp. im Allgemeinen Fall von den $\psi_1\,\psi_2\,\ldots$ Die zugeführte Wärme hängt ebenso wie die äussere Arbeit wesentlich von der Art und dem Wege der Veränderung ab.

Wird also ein System von einem Zustand A in einen Zustand B gebracht, in denen die inneren Energien U_A und U_B sind, so ist der Zusammenhang zwischen der ganzen zugeführten Wärme Q und der ganzen geleisteten Arbeit W

$$JQ = U_B - U_A + W.$$

Dabei hängt aber der Werth von W und daher auch der von Q nicht blos von den Endlagen A und B ab, sondern von dem ganzen Wege, auf dem das System von A nach B gebracht ist. Sie sind erst dann vollständig bestimmt, wenn dieser Weg vollständig bekannt ist.

5) Ein hervorragend wichtiger Fall ist der, dass das System eine Reihe von Veränderungen ausführt, an deren Schluss es genau in denselben Zustand zurückkehrt, in dem es am Anfang war. Einen solchen Process nennt man einen Kreisprocess. Dann ist $B = A$, also $U_B = U_A$, und es bleibt

$$JQ = W.$$

Die gesammte Arbeit, die ein System bei einem Kreisprocess bildet, wird geliefert auf Kosten der zugeführten Wärme, kein Theil von ihr auf Kosten der inneren Energie des Systems.

8) Ein besonders wichtiger Kreisprocess ist der sogen. einfache CARNOT'sche Kreisprocess. Dieser besteht in folgenden einzelnen Processen: 1) Ein System wird bei constanter Temperatur (isotherm) so verändert, dass sein Volumen

vergrössert wird, entgegen einem auf dem System wirkenden Druck. Dabei muss dem System Wärme zugeführt werden. 2) Das System wird ohne Zufuhr oder Abfuhr von Wärme so verändert, dass sein Volumen noch weiter vergrössert wird. Dabei verringert sich zugleich seine Temperatur. Einen solchen Process nennt man nach dem Vorgang von RANKINE einen adiabatischen (von ἀ διαβαίνειν, weil keine Wärme hindurchgeht). 3) Am Ende dieses Processes wird das System wieder isotherm (bei der nun erlangten niederen Temperatur) in seinem Volumen verringert, comprimirt. 4) Endlich wird das System noch weiter und zwar adiabatisch comprimirt, bis es das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Temperatur wieder erlangt hat.

Wir werden sehen, dass sich jeder beliebige Process, den ein System durchmacht, in eine Reihe solcher einfacher CARNOT'schen Kreisprocesse zerlegen lässt.

7) Die Processe, die ein System durchmachen kann, sowohl die ungeschlossenen, als die geschlossenen (Kreisprocesse), sind im Allgemeinen nicht umkehrbar. Wenn ein System einen äusseren Druck zurückschiebt bei der Ausdehnung, oder gegen eine äussere Kraft Arbeit leistet, so muss der Druck des Systems immer mindestens etwas grösser sein, als der von aussen auf ihm lastende Druck, oder die Kraft, die das System ausübt, muss die äussere Kraft etwas überwinden. Ebenso wenn ein System von einer äusseren Quelle Wärme aufnimmt, so muss die Temperatur der Quelle höher sein, als die des Systems, und umgekehrt wenn das System an einen äusseren Körper Wärme abgiebt, so muss seine Temperatur höher sein, als die des äusseren Körpers. Daher kann ein System nicht unter gleichen Umständen eine Veränderung in dem einen Sinne und in dem anderen durchmachen. Nimmt es bei einer bestimmten Veränderung von aussen z. B. Wärme auf, so kann es nicht, wenn seine Temperatur und die der Quelle unverändert bleiben, sich auch umgekehrt so verändern, dass es an diese Quelle Wärme abgiebt. Aber man sieht, dass der Unterschied der Temperatur des Systems und der Quelle, oder der Unterschied der Kraft, die das System nach aussen ausübt und unter der es von aussen steht, beliebig gering sein kann. Im Grenzfalle nun, wo stets die Temperatur des Systems gleich der der Quelle und zugleich der Druck des Systems gleich dem äusseren Druck ist, in diesem Grenzfall kann sich das System sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung verändern. Die Processe, die das System dann ausführt, nennt man umkehrbare Processe. Man erkennt zugleich, dass, je grösser der Unterschied der Temperaturen oder der Kräfte zwischen dem System und dem Aeusseren ist, dass um so rascher auch der Uebergang der Wärme oder die Bewegung des Systems vor sich geht, während wenn kein Unterschied zwischen den Temperaturen und Kräften innerhalb des Systems und ausserhalb vorhanden ist, eine Aenderung nur unendlich langsam, d. h. gar nicht stattfindet. Daher geben die umkehrbaren Processe die Bedingungen des Gleichgewichts von Systemen an, während die nicht umkehrbaren die Bedingungen für die Bewegung, für den variablen Zustand, liefern würden, wenn es bisher gelungen wäre, sie allgemein zu formuliren. Es ist der Schritt, der hierbei zu machen ist, um von den vollkommen bekannten Gleichungen der umkehrbaren Processe zu solchen der nicht umkehrbaren zu gelangen, derselbe wie derjenige, den d'ALEMBERT gemacht hat, als er von der Statik durch ein einfaches Princip zu den allgemeinen Sätzen der Dynamik überging. Ebenso wird der Uebergang von den umkehrbaren Processen zu den nicht umkehrbaren einmal die vollständigen Gleichungen für die thermodynamischen Bewegungszustände liefern können.

Graphische Darstellung von Processen.

8) Man kann nach dem Vorgang von CLAPEYRON zweckmässig die Processe, e ein System von Körpern durchmacht, durch ein Diagramm darstellen. Wenn r Zustand des Systems nur von zwei Variablen abhängt, etwa Volumen und emperatur, oder Druck und Volumen oder dergl., so ist das Diagramm ein enes. Bei einer dritten unabhängigen Variablen wird eine räumliche Figur ithig, bei mehr Variablen lässt die graphische Darstellung der Einzelheiten des ocesses im Stich. Man kann übrigens auch, wie es namentlich von GIBBS[1]) schehen ist, in diesem Falle eine ebene, graphische Darstellung anwenden, e allerdings nicht alle Einzelheiten des Processes wiedergiebt, wenn man als ariable zwei von den drei Grössen Energie, Entropie (siehe weiter unten) und olumen des Systems wählt.

Wählt man als Coordinaten Druck und Volumen und besteht die Arbeit, die s System leistet, nur in der Ueberwindung des äusseren Druckes, so stellt der ächeninhalt einer Figur, welche von dem Wege, von der Volumenaxe und von n Anfangs- und Endordinaten (Drucke) begrenzt wird, diese Arbeit dar.

B. Der zweite Hauptsatz.

9) Während der erste Hauptsatz nichts anderes als der Satz von der Erltung der Energie ist, also für jede Form der Energie in gleicher Weise gilt, t der zweite Hauptsatz ein solcher, welcher ganz allein für die Energie in der ärmeform gilt. Auch er ist aus einer grossen Reihe von Einzelerfahrungen gezogen, ist aber allgemeiner als diese, und kann nur dadurch als bewiesen lten, dass keine seiner Folgerungen der Erfahrung widerspricht, vielmehr alle r entsprechen. Dieser allgemeine Grundsatz, auf dem der zweite Hauptsatz sirt, lautet:

Die Wärme kann nicht von selbst von tieferer Temperatur zu öherer übergehen. Er ist in dieser Form von CLAUSIUS (1850) aufgestellt orden. Dabei bedeutet das Wort »von selbst«, dass nicht eine andere, bleibende eränderung zugleich stattgefunden hat, welche den eventuellen Uebergang der ärme von niederer Temperatur zu höherer compensirt. W. THOMSON[1]) hat twas später (1851) den Grundsatz in der Form ausgesprochen:

»Es ist unmöglich, aus irgend einem System von Körpern mechaische Arbeit dadurch zu erhalten, dass man es unter die tiefste emperatur der umgebenden Körper abkühlt.«

Der CLAUSIUS'sche Satz macht also einen Unterschied zwischen Wärme öherer Temperatur und niederer Temperatur, einen Unterschied, den der erste auptsatz nicht macht. Nach dem ersten Hauptsatz sind a Calorien von 100° enau gleichwerthig a Calorien von 0°. Jede Calorie ist eine bestimmte Menge nergie (427 Kilogrammmeter im Mittel), ihre Temperatur kommt gar nicht in Betracht, sie lassen sich also einfach ihrem absoluten Betrage nach für einander etzen. Der zweite Hauptsatz macht aber einen Unterschied zwischen ihnen, indem er sagt, dass wohl a Calorien von 100° sich von selbst in a Calorien von 0° verwandeln lassen, während zu der umgekehrten Verwandlung noch die Leistung irgend einer Arbeit, oder irgend eine sonstige Veränderung nothwendig ist.

---

[1]) GIBBS, Trans. Conn. Ac. II. Deutsch von OSTWALD, pag. 1 u. 41. — MOLLIER, Verh. d. Vereins zur Beförd. des Gewerbefleisses 1893, Heft 3.

[1]) W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinb. 20 II, pag. 262. 1851.

ngig ist von der Natur des Systems und nur abhängig ist von den Temperaren T_1 und T_2. Aus dem CLAUSIUS'schen Grundsatz wird dies auf folgende eise bewiesen.

Wir nehmen zunächst an, dass sowohl der Process des Körpers A wie der es Körpers B umkehrbar seien und führen mit den beiden Systemen A und B einen doppelten Kreisprocess zwischen T_1 und T_2 so aus, dass wir zunächst A im direkten Sinne die Arbeit W leisten lassen und dann B im umgekehrten inne die Arbeit $U = W$ aufnehmen lassen. Es wird dann aus der Quelle mit er Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 entnommen, dagegen R_1 ihr zugeführt, o dass im Ganzen $Q_1 - R_1$ ihr entnommen ist. Der zweiten Quelle wird die Wärmemenge Q_2 zugeführt, R_2 entnommen, so dass ihr im ganzen $Q_2 - R_2$ ugeführt wird. Das Resultat ist also, dass der ersten Quelle die Wärme $Q_1 - R_1$ entnommen, der zweiten $Q_2 - R_2$ zugeführt wird. Da nun

$$J(Q_1 - Q_2) = W \text{ und } J(R_1 - R_2) = U$$

st und da

$$W = U$$

ein soll, so ist

$$Q_1 - R_1 = Q_2 - R_2.$$

Es wird also der ersten Quelle S_1 genau so viel entnommen, als der zweiten ugeführt wird, und zwar müssen beide Wärmemengen gleich Null sein.

Angenommen nämlich, es sei $Q_2 - R_2 < 0$, so würde das Resultat des Prosses das sein, das dem Reservoir von der Temperatur T_2 die Wärmemenge $Q_2 - R_2$ zugeführt, also $R_2 - Q_2$ entzogen wäre, und dass das Reservoir von der emperatur T_1 die ebenso grosse Wärmemenge $R_1 - Q_1$ erhalten hätte. Es würde so, ohne jede sonstige Veränderung (denn die Arbeiten W und U haben sich fgehoben) blos die Wärmemenge $R_2 - Q_2$ von der niederen Temperatur auf e höhere gebracht worden sein, was dem Grundsatz widerspricht. Wäre umkehrt $Q_2 - R_2 > 0$, so brauchten wir die beiden Processe blos umgekehrt zu ühren, nämlich mit dem System B den Kreisprocess im direkten, mit A im umgekehrten Sinne auszuführen und würden dann wieder auf denselben Widerspruch mit dem an die Spitze gestellten Grundsatz geführt werden. Das Resultat ist also, dass

$$Q_2 = R_2, \quad \text{also auch} \quad Q_1 = R_1$$

und daher

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

ist.

Dieses Verhältniss ist also unabhängig von der Natur des Systems und nur abhängig von den Temperaturgrenzen, in welchen der CARNOT'sche Process verläuft.

11. Zugleich sieht man folgendes: Lässt sich der Process, den der Körper A ausführt, nicht umkehren, wohl aber der, den Körper B ausführt, so kann man also mit A nur in direktem Sinne operiren und es ist immer noch richtig, dass $Q_2 - R_2$ nicht < 0 sein kann. Wohl aber kann dann $Q_2 > R_2$, das heisst, es würde dann $\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{R_2}{R_1}$ sein. Während also für alle umkehrbaren CARNOT'schen Processe in denselben Temperaturgrenzen das Verhältniss der abgegebenen zur aufgenommenen Wärme dasselbe ist, wird bei einem nicht umkehrbaren Process das Verhältniss $\frac{Q_2}{Q_1}$ grösser als für einen umkehrbahren Process $\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$, d. h. es wird dann verhältnissmässig mehr von der aufgenommenen Wärme an die Quelle von niederer Temperatur abgegeben, als bei einem umkehrbaren Process.

12. Um nun den Werth von $\frac{Q_2}{Q_1}$ für einen umkehrbaren Process zu find brauchen wir nach dem Gesagten es bloss für irgend einen möglichst einfach Fall zu berechnen. Den einfachsten Fall bildet ein vollkommenes Gas, das d MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz

$$pv = RT$$

folgt, wo T die absolute Temperatur $(273° + t)$ bedeutet. Halten wir die Gas zunächst auf der Temperatur T_1 und dehnen wir sein Volumen aus v v_1 bis v_2, so nimmt sein Druck ab von p_1 bis p_2, so dass

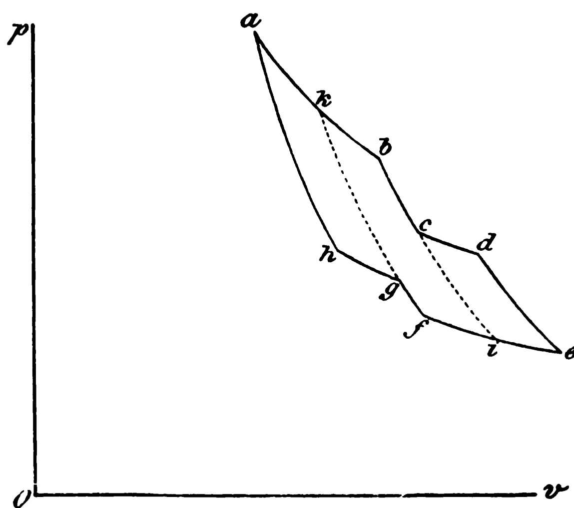
$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

ist. Die zuzuführende Wärmemenge ist, da die Temperatur des Gases und her seine innere Energie nicht geändert werden soll

$$Q_2 = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT_1 \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Wird bei dem zweiten Theil des Processes das Gas adiabatisch ausgedehnt, wird seine Temperatur auf T_2 erniedrigt, während das Volumen auf V_2 wäc Bei der darauf folgenden Compression von V_2 bis V_1 wird dem Gas die ne tive Wärme zugeführt

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} p\,dv = RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v} = RT_2 \log \frac{V_2}{V_1}.$$



Ph. 562.

Da ferner Gas ohne Wärme fuhr das eine von v_2 bis V_2 a gedehnt, das and Mal von V_1 bis comprimirt wurde, muss

$$\frac{v_2}{V_2} = \frac{v_1}{V_1}$$

sein, also ist

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

oder auch

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Das Verhä niss der bei ein einfachen umke baren CARNOT'schen Process aufgenommenen und abgegeben Wärmemengen ist gleich dem Verhältniss der absoluten Temperatur

13. Führt nun ein System einen complicirteren umkehrbaren Kreisproc aus, z. B. den Process, der durch Fig. 562 dargestellt ist, in welchem

ab und *cd* isotherme Ausdehnungen
bc und *de* adiabatische Ausdehnungen
cf und *gh* isotherme Compressionen
fg und *ha* adiabatische Compressionen

edeuten, so sieht man durch Ziehen der Hilfslinien kg und ci, dass man diesen anzen Process in drei einfache CARNOT'sche Processe zerlegen kann, indem an nämlich den Process sich in der durch folgende Buchstaben gegebenen eihenfolge ausgeführt denkt:

$$akbcdei - c - ifg - k - gha.$$

Sind nun die aufgenommenen resp. abgegebenen Wärmemengen längs

$$\begin{matrix} ak & kb & cd & ei & if & gh \\ q_1 & q_1' & Q_2 & q_3 & q_3' & Q_4 \end{matrix}$$

nd wird

$$q_1 + q_1' = Q_1$$
$$q_3 + q_3' = Q_3$$

esetzt, so hat man folgende Gleichungen, wenn die Temperaturen auf

$$\begin{matrix} ab & cd & ef & gh \end{matrix}$$

it

$$\begin{matrix} T_1 & T_2 & T_3 & T_4 \end{matrix}$$

zeichnet werden:

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{Q_4}{T_4}$$
$$\frac{q_1'}{T_1} = \frac{q_3'}{T_3}$$
$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{q_3}{T_3}$$

Durch Addition aller Gleichungen ergiebt sich

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4}$$

Wenn wir die abgegebenen Wärmemengen als negative aufgenommene in echnung stellen, so schreibt sich diese Gleichung auch

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

Haben wir nicht 4, sondern n solche Processe, so ist entsprechend

$$\sum_1^n \frac{Q_n}{T_n} = 0.$$

Also: bei einem beliebigen, aus isothermen und adiabatischen Aenderungen zusammengesetzten umkehrbaren Process ist die Summe aller aufgenommenen Wärmemengen, jede dividirt durch ihre absolute Temperatur gleich Null.

14. Dieses Resultat lässt sich sofort erweitern auf den Fall, dass ein System inen ganz beliebigen geschlossenen umkehrbaren Kreisprocess durchmacht. Dann kann man nämlich jedes kleine Stück des Weges ersetzen durch zwei Componenten, von denen das eine auf der Isotherme, das andere auf einer adiabatischen Curve liegt. Ist dann dQ die ganze auf diesem kleinen Stück von der Temperatur T aufgenommene Wärmemenge, so ist für den ganzen geschlossenen umkehrbaren Kreisprocess

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Daraus folgt sofort, dass die unter dem Integralzeichen stehende Grösse das Differential einer Function sein muss, welche nur von dem Zustand des Körpers, nicht von der Art der Veränderung abhängt. Diese Function bezeichnet

CLAUSIUS als die Entropie des Systems. Ist also S die **Entropie, so** jedem Moment für einen umkehrbaren Process

$$\frac{\delta Q}{T} = dS,$$

so dass man auch sagen kann, die absolute Temperatur sei der integı Nenner der zugeführten Wärmemenge (ZEUNER). Für jeden beliebigen, nı schlossenen, aber umkehrbaren Process, der das System aus einem Zus in einen Zustand 2 überführt, ist

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 .$$

15. Für einen nicht umkehrbaren CARNOT'schen Kreisprocess ist, ' oben gesehen haben

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{R_2}{R_1},$$

wenn sich R_1 und R_2 auf einen umkehrbaren Process beziehen, also is

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2},$$

daher, wenn wir wieder abgegebene Wärmemenge als negative aufgen rechnen

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 .$$

Und daher für einen ganz beliebigen geschlossenen aber nicht umkeh Kreisprocess

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

oder

$$\frac{\delta Q}{T} < dS .$$

Daraus folgt, dass wenn ein System sich auf umkehrbarem Wege s ändert, dass es eine gewisse Wärmemenge δQ aufnimmt, dass dann seine Er stets wächst und zwar gerade um $\frac{\delta Q}{T}$. Wenn es sich aber auf nicht un barem Wege verändert, wobei es dieselbe Wärmemenge δQ aufnimmt, so ' seine Entropie sogar noch mehr als der Werth von $\frac{\delta Q}{T}$ beträgt.

Daraus folgt weiter: Wenn ein System auf umkehrbarem Wege sich s ändern soll, dass seine Entropie constant bleibt, so ist das nur dann lich, wenn es bei dieser Veränderung keine Wärme aufnimmt noch al Einen Process, bei dem die Entropie eines Systems constant bleibt, nennt man isentropischen. Also: Bei umkehrbaren Processen ist jede isentrop Aenderung zugleich nothwendig eine adiabatische.

Wenn bei einem nicht umkehrbaren Process die Entropie S constant bl also $dS = 0$ sein soll, so ist das nur möglich, wenn

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0,$$

h. wenn mehr Wärme von einer Quelle höherer Temperatur an eine Quelle ederer Temperatur abgegeben wird als umgekehrt. Nicht umkehrbare rreversible) isentropische Processe sind also nicht adiabatische.

C. Aequivalente Verwandlung.

16. Für den zweiten Hauptsatz hat CLAUSIUS noch eine andere, oft vortheilhe Auffassung kennen gelehrt[1]). Da bei jedem geschlossenen Kreisprocess eine rwandlung von Wärme in Arbeit und zugleich eine Ueberführung von Wärme öherer Temperatur in solche niederer Temperatur oder umgekehrt stattfindet, so t es vortheilhaft, diese beiden Vorgänge mit demselben Namen, nämlich als erwandlungen zu bezeichnen, und man hat dann je nach der Richtung des rocesses folgende zusammengehörige Verwandlungen.

A. Bei dem direkten Process
   1. Verwandlung von Wärme in Arbeit.
   2. Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer.

B. Bei dem umgekehrten Process.
   1. Verwandlung von Arbeit in Wärme.
   2. Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer.

Man sieht aus diesen Processen, dass

a) eine Verwandlung von Wärme in Arbeit nur möglich ist, wenn gleichzeitig eine Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer stattfindet,

b) eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer nur möglich ist, wenn gleichzeitig Arbeit in Wärme verwandelt wird.

Die eine dieser Verwandlungen wird also immer durch die andere compensirt, sie verhalten sich wie positive oder negative Grössen. Daher muss (oder kann) irgend eine Function der entsprechenden Wärmemengen und zugehörigen Temperaturen existiren, welche die Eigenschaft hat, dass ihre Werthe für eine Reihe von gleichzeitig oder nacheinander stattfindenden Verwandlungen einfach algebraisch addirt werden, so dass die algebraische Summe dieser Functionen angiebt, welche Verwandlungen am Schlusse eines Processes übrig geblieben sind.

Bezeichnen wir daher

1) als positive Verwandlungen.

a) Die Verwandlung von Arbeit in Wärme.
b) Die Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in niedrige.

2) als negative Verwandlungen.

a) Die Verwandlung von Wärme in Arbeit.
b) Die Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere,

so haben wir nur die Function zu suchen, welche den Werth dieser Verwandlungen in dem oben ausgesprochenen Sinne giebt.

1) Wird eine Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth danach sein

$$-Qf(T).$$

2) Wird umgekehrt eine gewisse Arbeit in die Wärmemenge Q von der Temperatur T verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth sein

$$+Qf(T).$$

---

[1]) Vergl. dazu GROSS, WIED. Ann. 46, pag. 339, 517. 1892.

3) Wird eine Wärmemenge Q_1 von der höheren Temperatur T_1 in s
von der niederen Temperatur T_2 verwandelt, so muss der gesuchte Funct
werth sein

$$+ Q_1 F(T_1 T_2).$$

4) Wird umgekehrt Q_1 von T_2 in T_1 verwandelt, so muss der ges
Functionswerth sein

$$- Q_1 F(T_2 T_1)$$

und man sieht zunächst, dass

$$F(T_1 T_2) = - F(T_2 T_1)$$

sein muss.

Wenden wir diese Ausdrücke, in denen f und F noch unbekannte Functi
sind, auf den oben pag. 424 angeführten einfachen CARNOT'schen Kreispr
in seinen beiden Richtungen an, in denen blos die beiden Temperature
und T_2 vorkommen, so sieht man, dass, da

$$Q_1 = Q + Q_2$$

ist

$$+ Q_2 F(T_1\ T_2) - Qf(T_1) = 0$$

sein muss.

Da wir nun aber wissen, dass für diesen umkehrbaren Process

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

oder

$$\frac{Q}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

so folgt

$$f(T_1) = -\frac{1}{T_1}$$

$$T(T_1\ T_2) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2},$$

und es ist also

a) der Aequivalenzwerth A der Verwandlung von Arbeit in die Wärmem
Q von der Temperatur T oder umgekehrt

$$A = \mp \frac{Q}{T}$$

b) der Aequivalenzwerth B der Verwandlung der Wärmemenge Q_1 vo
Temperatur T_1 in solche von der Temperatur T_2

$$B = Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Bei irgend einem geschlossenen oder ungeschlossenen Process hat man
nur die entsprechenden Aequivalenzwerthe algebraisch zu addiren.

ZEUNER bezeichnet die Grösse $\frac{Q}{T}$ als das Wärmegewicht der Wärmemen
von der Temperatur T.

Zugleich sieht man, dass bei irgend einem beliebigen Process die Su
aller Aequivalenzwerthe wohl positiv oder Null, aber niemals negativ sein k
Denn würde sie negativ sein, so würde das heissen, dass nach Compens
aller übrigen Verwandlungen nur übrig bleibt entweder

1) eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere
Compensation — was nach dem vorangestellten CLAUSIUS'schen Grundsatz
möglich ist, oder

2) eine Verwandlung von Wärme in Arbeit, ohne Compensation. Diese ber kann man zurückführen, indem man die Arbeit wieder durch einen CARNOTchen Kreisprocess in Wärme verwandelt, auf eine Verwandlung von Wärme von iederer Temperatur in solche von höherer Temperatur — was unmöglich ist.

Daraus folgt also, dass bei jedem beliebigen geschlossenen Process

$$\int \frac{\partial Q}{T} \leqq 0$$

in muss, derselbe Satz, den wir schon oben bewiesen haben.

D. Erläuterungen zum zweiten Hauptsatz.

17) Der zweite Hauptsatz ist in Bezug auf seine Richtigkeit sowohl, wie Bezug auf seine Bedeutung vielfachen Discussionen unterworfen worden.

Es ist zunächst die Frage aufgeworfen worden, ob der zweite Hauptsatz was von dem ersten wesentlich verschiedenes sei, oder ob er in dem Satz von er Erhaltung der Energie mit enthalten sei.

Die letztere Ansicht, die zuerst sogar von hervorragenden Physikern bejaht urde, ist zu verneinen. Am einfachsten ist die Unrichtigkeit dieser Anschauung folgender Weise klar zu machen.

Nach dem ersten Hauptsatz kann und muss irgend eine maschinelle Vorhtung genau ebenso viel Energie in irgend einer Form abgeben, wie man in sie irgend einer anderen Form hineingegeben hat. Sie kann nicht mehr leisten, i Berechnung aller Energieformen aber auch nicht weniger.

Eine solche Maschinerie könnte also ohne Zufuhr von Arbeit und ohne den sten Hauptsatz zu verletzen, eine Anzahl Calorien von 0° auf die Temperatur 0° bringen. Denn die Energie der Wärme hängt allein ab von der Zahl der lorien, gar nicht von der Temperatur derselben. Die Maschine könnte also rtwährend die Temperatur von gewissen Körpern erniedrigen und die Temperatur n anderen Körpern erhöhen, ohne dass man ihr andere Energie zuzuführen auchte, als höchstens um die Reibungsverluste zu überwinden.

Dass dieses, was nach dem ersten Hauptsatz möglich erscheint, thatsächlich unmöglich ist, sagt der zweite Hauptsatz aus. Man kann eine solche Maschine, elche nur Wärme hebt, ohne Zufuhr von Arbeit, ein *Perpetum mobile* weiter Art nennen. Dann beruht also der erste Hauptsatz auf der Unmöglichkeit eines *Perpetum mobile* erster Art, der zweite auf der Unmöglichkeit eines *erpetum mobile* zweiter Art.

Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie allein wäre es vollkommen nöglich, bei einem See die eine Hälfte des Wassers zum Gefrieren zu bringen nd die andere Hälfte des Wassers in der Temperatur zu erhöhen, ohne dass an dabei principiell Arbeit leisten brauchte. Bei diesem Vorgang ist die alorische Energie der einen Hälfte zum Theil in die andere Hälfte in gleichem etrage gebracht worden, der Vorgang genügt also dem Satz von der Erhaltung er Energie. Ein solcher Process wäre immer auch praktisch auszuführen, da an eine mit Gasen oder Dämpfen arbeitende Maschine aufstellen könnte, elche ohne Arbeit aus dem kälteren Wasser ihre Energie in Form von Wärme ntnimmt, und sie an das wärmere Wasser abgiebt.

18) Eine weitere Frage ist die, ob der Grundsatz, der zum zweiten Hauptsatz hrt, auch ganz allgemein richtig ist, oder ob es Processe giebt, die diesem rundsatz widersprechen. Diese Frage ist viel discutirt worden. Einige Ein-

wendungen von HIRN und Anderen hat CLAUSIUS[1]) leicht widerlegen kö
Schwieriger war schon die Frage, ob es nicht möglich sei, vermittelst Co
tration von Wärmestrahlen eine Temperatur zu erzeugen, die höher ist, a
Temperatur der Quelle, von der die Strahlen ausgegangen sind. Eine s
Möglichkeit ist z. B. von RANKINE[2]) behauptet worden. CLAUSIUS hat zu
Zweck eine ausführliche Untersuchung der Concentration von Wärme- und
strahlen ausgeführt[3]), welche ihn zu dem Schluss führte, dass das Strah
vermögen eines Körpers nicht blos von der Natur seiner Oberfläche und Sul
und von seiner Temperatur, sondern auch von der Natur des umgeb
Mediums abhängen müsse. Es müsse nämlich dem Quadrat des Brechungs
dieses Mediums proportional sein. Nur in diesem Falle ist der zweite H
satz auch bei der Wärmestrahlung, soweit sie sich auf die Concentratio
Strahlen bezieht, gültig. Dieser Schluss von CLAUSIUS ist von QUINTUS I
experimentell als richtig bewiesen worden. Doch erfordert er jedenfalls
genauere Prüfung[4]). (S. Wärmestrahlung oben pag. 175).

19) Ein anderer Einwand gegen den zweiten Hauptsatz, der sich auc
die Wärmestrahlung bezieht, ist von EDDY[1]) und BARTOLI[2]) erhoben wo
EDDY erdachte eine Combination, bei der vermittelst Wärmestrahlung
Temperatur eines wärmeren Körpers auf Kosten der Wärme eines kä
Körpers erhöht wird. Dieser Einwand wird hinfällig, sobald man die me
schen Druckkräfte mit in Betracht zieht, die bei der Strahlung, d. h. b
Bewegung des Aethers auftreten und deren Existenz und Grösse zuerst MA
berechnet hat. In der That hat BOLTZMANN[3]) gezeigt, dass der Einwand
den zweiten Hauptsatz dadurch gehoben wird, und er hat sogar durch
Betrachtung das STEFAN'sche Strahlungsgesetz ableiten können (s. Wärmestra
oben pag. 247).

20) Auf Grund der Diffusionserscheinungen hat TOLVER PRESTON
wände gegen den zweiten Hauptsatz erhoben, die aber von CLAUSIUS[5])
legt wurden

In jüngster Zeit ist ein Einwand gegen den zweiten Hauptsatz von BUR
erhoben worden, welcher glaubt, dass bei der Lösung eines Krystalls
von ihm erdachten Weise Wärme von selbst vom kälteren zum wärmeren K
übergeführt wird. Der Einwand, der auf einem etwas complicirten Ve
beruht, ist noch nicht erledigt, bietet aber wohl keine ernste Schwier

---

[1]) CLAUSIUS, mech. Wärmetheorie, Bd. I, pag. 354f.

[2]) RANKINE, Phil. mag. (4) 4, pag. 358. 1852.

[3]) CLAUSIUS, l. c., pag. 314; s. auch CELLERIER, Mém. de la Soc. Genève. St
1890 (5) 15 pp.

[4]) S. auch E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 39, pag. 495. 1885.

[5]) EDDY, Sc. Proc. of the Ohio. Mech. Ist., pag. 105. 1882; s. das Referat von
MANN, Beibl. 7, pag. 251. 1883; WIED. Ann. 22, pag. 31. 1884.

[6]) BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore. Florenz bei le M
1876; N. Cim. (3) 15, pag. 193. 1894.

[7]) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 291. 1884.

[8]) TOLVER PRESTON, Nature 17, pag. 31. 1877; 203. 1878, Phil. mag. (5) 6, pa
1878; s. auch AITKEN, Nature 17, pag. 260. 1878.

[9]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 4, pag. 341. 1878; s. auch BOLTZMANN, Wien. I
10. Oct. 1878.

[10]) BURTON, Phil. mag. (5) 28, pag. 185. 1889.

21) Grössere Bedeutung hat ein Einwand, welchen TAIT[1]) nach MAXWELL aus der kinetischen Gastheorie entnommen hat. Danach solle es möglich sein, aus den durcheinander fliegenden Molekülen eines Gases, die alle mögliche Geschwindigkeiten haben, nur die wärmeren durch eine Scheidewand — ohne Arbeit — zu lassen, die kälteren aber zurückzubehalten, so dass man ohne Arbeit den einen Theil des Gases auf Kosten der Wärme des anderen in seiner Temperatur erhöhen, den anderen Theil aber abkühlen könnte. Ein solcher Vorgang ist denkbar, und die Entgegnung von CLAUSIUS ist nicht ganz befriedigend. Allgemein ist dagegen einzuwenden, dass der zweite Hauptsatz nicht auf einzelne Moleküle anzuwenden ist, sondern nur auf grössere Gruppen von Molekülen. Er giebt in dieser Beziehung nur einen statistischen Mittelwerth der Erscheinungen, er zeigt, was in einer grossen Zahl von Molekülen, deren Bewegung sich selbst regulirt, durchschnittlich geschieht, dass dann eben im Durchschnitt die Wärme nur von dem wärmeren zum kälteren Körper übergeht. Auf zwei einzelne Moleküle angewendet, würde der Satz bei jedem nicht centralen Stoss falsch sein können. Eine andere Ausdrucksweise dieser Bemerkung ist die, dass man sagt, man könne bei einzelnen Molekülen überhaupt nicht von Temperatur sprechen. Die Temperatur ist erst bestimmt in einem Complex von sehr vielen Molekülen als das Mittel ihrer lebendigen Kräfte. In diesem Sinne hat BOLTZMANN[2]) auch Beziehungen zwischen dem zweiten Hauptsatz und der Wahrscheinlichkeitsrechnung gefunden. Er untersuchte nämlich, zunächst für eine grosse Reihe von Molekülen, die ähnliche Eigenschaften haben, wie sie in der Gastheorie angenommen werden, den wahrscheinlichsten Zustand derselben, wenn die lebendige Kraft gegeben ist, und findet, dass dieser wahrscheinlichste Zustand durch eine Function gegeben ist, die der Entropie entspricht. Positive Verwandlungen sind danach solche, welche einen wahrscheinlicheren Zustand des Körpers hervorbringen. So ist es z. B. bei zwei verschiedenen Gasen, die zusammengebracht werden, wahrscheinlicher, dass in einem Raumtheil Moleküle beider Arten vorhanden sind, als nur von einer Art, daher ist die Diffusion eine positive Verwandlung[3]).

Andererseits ist aus dem obigen Einwand von TAIT doch zu ersehen, dass die durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückte Eigenschaft der Körper, dass Energie in der Wärmeform nicht vollständig wieder in andere Energieformen, die unbeschränkt verwandelbar sind, übergeführt werden kann, nur darauf beruht, dass wir auf die einzelnen Moleküle nicht einwirken können. In diesem Sinne äussert auch HELMHOLTZ[4]) Bedenken gegen die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes, indem er sagt, dass nur für unsere, dem Molekularbau gegenüber verhältnissmässig groben Hilfsmittel bloss die geordnete Bewegung wieder in andere Arbeitsformen frei verwandelbar ist, dass es aber eine offene Frage ist, ob eine solche Verwandlung (von Wärmeenergie) auch den feinen Structuren der lebenden Gewebe gegenüber unmöglich sei. Er lässt also die Möglichkeit offen, dass in der lebenden Natur der zweite Hauptsatz nicht immer erfüllt sei[5]).

22. Was die mathematische Formulirung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so besteht zunächst einige Unsicherheit über den Begriff der Temperatur und insbesondere der absoluten Temperatur, die in die Gleichung

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leqq 0.$$

---

[1]) TAIT, Lectures II ed. pag. 119; s. CLAUSIUS, WIED. Ann. 2, pag. 130. 1877.

[2]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 76, pag. 1. 1877.

[3]) BOLTZMANN. Wien. Ber. 78, Oct. 1878.

[4]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. II, pag. 972. 1882.

[5]) S. auch FARKAS, Beibl. *13*, *pag. 796. 1890.*

eingeht. Die Temperaturen sind zunächst nach dem Quecksilberthermomet oder Luftthermometer gemessen. Welche Beziehung zwischen diesen so g messenen Temperaturen und den absoluten Temperaturen besteht, ist von vo herein unbekannt. Es ist aber unerheblich, welche specielle Vorstellungen m sich über die mechanische Bedeutung der Temperatur bildet, so lange man an dem Grundsatz der Thermometrie festhält, dass zwei Körper gleiche Te peraturen besitzen, wenn zwischen ihnen kein Wärmeaustausch stattfindet Denn in diesem Falle ist die absolute Temperatur T eine für alle Körper gleic Function der mit irgend einer thermometrischen Substanz gemessenen Temp ratur t. Da die Definition der absoluten Temperatur durch Gase eine vielleic unzulässige Extrapolation, über das beobachtete Intervall weit hinaus, involv (die elektrischen Widerstandsverhältnisse führen zwar auf denselben Werth d absoluten Nullpunkts[2]), so ist die einzig mögliche Definition umgekehrt d jenige, welche sich aus der Zugrundelegung des zweiten Hauptsatzes ergieb So wurde sie zuerst von THOMSON[3]) (1849) definirt. Danach verhalten sich d absoluten Temperaturen zweier Körper wie die Wärmemengen, die ein Hil körper, der einen einfachen, umkehrbaren CARNOT'schen Kreisprocess zwisch ihnen durchmacht, aufnimmt, resp. abgiebt. Aus

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

folgt als Definition

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Zur wirklichen Herstellung eines absoluten Thermometers ist diese Definiti bisher noch nicht geeignet, da umkehrbare Kreisprocesse sich nicht herstell lassen[4]).

23) Ein weiterer vielfach umstrittener Punkt ist die Einführung der reve siblen und irreversiblen Processe. Gegen die umkehrbaren Processe i häufig der Einwand gemacht worden, dass sie überhaupt nicht streng realisi bar seien, und dass daher alles, was aus ihnen geschlossen wurde, ungen sei. Dagegen ist zu betonen, dass es auf die Ausführbarkeit der umkehrbare Processe in der mechanischen Wärmetheorie gar nicht ankommt. Sie sind zu gegebenermaassen sämmtlich rein ideale, also in Wirklichkeit unausführbar Processe; aber ihre Bedeutung in der mechanischen Wärmetheorie liegt ga nicht in ihrer wirklichen Ausführbarkeit, sondern darin, dass sie die thatsächlich bestehenden Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigen schaften abzuleiten gestatten[5]). Diese Beziehungen sind unabhängig von den wirk lichen Processen, die man mit den Körpern ausführt. Sie existiren auch bei

---

1) Anders PICTET, Arch de Gen. (3) 2, pag. 10, 460. 1879.

2) DEWAR und FLEMING, Phil. mag. (5) 84, pag. 326. 1892; Phys. Revue 2, pag. 534. 1892.

3) W. THOMSON (Lord KELVIN), Scient. papers 3, pag. 1.

4) Weiteres darüder s. CANTONI, Rend. Lomb. (2) 10, fasc. 19, pag. 1. 1878; GRASSI ibidem (5) 8, fasc. 14, pag. 1. 1878; LIPPMANN, Compt. rend. 95, pag. 1058. 1882; Journ. de phys. (2) 3, pag. 53, 277. 1884; WEINSTEIN, Dissert. Berlin 1881; BUDDE, WIED. Ann. 45, pag. 75. 1891; BOLTZMANN, WIED. Ann. 53, pag. 348. 1894.

5) Man kann solche Beziehungen, reciproke Beziehungen, auch aus anderen Grund annahmen ableiten, die aber, soweit sie richtig sind, doch mit denen der Thermodynamik zu sammenfallen müssen. Siehe z. B. BRAUN, WIED. Ann. 33, pag. 337. 1888; GOUY, Compt rend. 108, pag. 343, 507, 794. 1889; Journ. de phys. (2) 8, pag. 503. 1889; DUHEM, Ann école normale 9, pag. 375. 1892; LE CHATELIER, Ann. chim. phys. (6) 27, pag. 566. 1890.

nicht umkehrbaren Processen, aber der erste Hauptsatz, der auf solche Processe allein anwendbar ist, gestattet ihre Ableitung nicht. So folgert man aus der Gleichung $\frac{\delta Q}{T} = dS$ für ein ideales Gas ohne Weiteres, dass die innere Energie des Gases unabhängig vom Volumen ist, $\frac{dU}{dv} = 0$. Und diese Beziehung gilt nun ganz allgemein, welchen Process man auch mit einem idealen Gase ausführen möge; sie gilt auch für nicht umkehrbare Processe, bei denen $\delta Q < TdS$ ist. Daher kommt es nur darauf an, ob man umkehrbare Processe ersinnen kann, um die Eigenschaften der Systeme abzuleiten. Ja es ist schliesslich nicht einmal nöthig, solche umkehrbare Processe zu ersinnen. Selbst wenn man keinen umkehrbaren Weg ausfindig machen kann, giebt die Gleichung $\delta Q = TdS$ die nothwendigen Beziehungen der Eigenschaften des Systems resp. des Gleichgewichts des Systems. Anordnungen, welche umkehrbare Processe liefern, sind oben bereits für einfache Fälle angegeben. Für Processe, bei denen eine Mischung von Stoffen verschiedener Art vorkommt, erweisst sich als zweckmässig die Einführung halbdurchlässiger Wände[1]), mit denen man die Mischung nach Belieben vornehmen und Wärme- und Arbeitszufuhr berechnen kann. Es ist aber die specielle Ausbildung solcher Vorrichtungen für umkehrbare Processe nicht nöthig.

Die irreversiblen Processe sind die in der Natur wirklich vorkommenden. Sie unterscheiden sich in den einfachsten Fällen dadurch von den reversiblen, dass die zugeführten Wärmemengen, resp. die geleisteten Arbeiten in ihnen andere Werthe haben, als bei den reversiblen. Die irreversiblen Processe führen häufig von selbst ebenfalls zu einem Gleichgewichtszustand, der dann dem Gesetze der reversiblen Processe unterliegt, oder sie führen zu keinem Gleichgewichtszustand. Damit fallen sie dann ganz aus der Betrachtung der bisherigen Thermodynamik heraus. Denn diese betrachtet nur Gleichgewichtszustände der Systeme. Die Bewegung der Systeme, also diejenigen Processe, in welchen die Zeit eine wesentliche Rolle spielt, sind heute noch nicht thermodynamisch zu behandeln[2]).

24) Das CLAUSIUS'sche Princip war ursprünglich nur für direkte Wärme- und Arbeitsvorgänge ausgesprochen und führte dabei zu dem Satze (s. w. u.), dass die Entropie jedes Systems wachse oder höchstens gleich bleibe. Man kann diesen Satz — zunächst hypothetisch — erweitern auf alle Processe, bei denen auch andere als reine Wärmevorgänge und Arbeitsprocesse auftreten, also zunächst auf die Diffusion, Dissociation, thermoelektrische, chemische Processe. Dann wird aus dem CLAUSIUS'schen Princip das Princip der Vermehrung der Entropie als Grundgesetz sämmtlicher Erscheinungen. In diesem Sinne ist es zuerst von GIBBS, dann hauptsächlich von PLANCK vielfach benutzt worden.

---

[1]) VAN T'HOFF, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 479. 1887.

[2]) Ueber umkehrbare und nicht umkehrbare Processe s. a. folgende Arbeiten, deren Ausgangspunkte zum Theil irthümlich sind. GROSS, WIED. Ann. 46, pag. 339, 517. 1892; 48, pag. 12, 773; PLANCK, WIED. Ann. 46, pag. 162. 1892; C. NEUMANN, Ber. sächs. Ak. 1891, pag. 75; PLANCK, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 647. 1891; BECKER, Journ. (3) 31, pag. 115, 120. 1881; LUCAS, Compt. rend. 103, pag. 1180. 1886; 104, pag. 49, 519. 1887; WALD, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 408. 1887; 2, pag. 513. 1888; LE CHATELIER, Bull. Soc. Chim. 46, pag. 737 1881; PARKER, Phil. mag. (5) 25, pag. 512. 1888; MAC GREGOR, Trans. Nov. Scot. Inst. of Nat. Soc. 7, pag. 227. 1889; Beibl. 14, pag. 165. 1890.

E. Satz von dem Wachsen der Entropie.

25) Die nicht umkehrbaren Processe können sehr mannigfaltiger Natur sei. Wir haben schon die beiden Hauptfälle besprochen, 1) dass die Körper, zwischen denen Wärmeübergänge stattfinden, endliche Temperaturdifferenzen haben, und 2) dass die Körper, an und von denen mechanische Arbeit geleistet wird, nicht im Gleichgewicht stehen. Fälle allgemeinerer Art sind die Diffusionserscheinungen, die Auflösung von Salzen in Wasser, die nicht ohne Weiteres rückgängig gemacht werden kann, die chemische Verbindung verschiedener Stoffe, die Reibung und Wärmeleitung der Körper (welche allerdings schon in den obigen Fällen 1 und 2 enthalten sind). Für solche nicht umkehrbare Processe hat der Begriff der Entropie von vornherein keine Bedeutung, denn es ist dieser Begriff nur abgeleitet aus dem Verhalten des Systems bei umkehrbaren Processen. Da aber andererseits die Entropie eine dem Körpersystem eigenthümliche Function ist, die sich, wie das Volumen, wie die Energie durch die unabhängigen Variablen, von denen das System abhängt, darstellen lässt, so entsteht die Frage, wie ändert sich die Entropie eines Systems, wenn das System auf einem nicht umkehrbaren Wege aus einem Anfangszustand in einen Endzustand übergeführt wird. Diese Frage lässt sich allgemein dann beantworten, wenn ausser dem nicht umkehrbaren (wirklichen) Weg der Ueberführung auch ein umkehrbarer Weg vorhanden oder auch nur **denkbar** ist, auf dem das System von dem Zustand 1 in 2, oder von 2 in 1 übergeführt werden kann.

26) Es sei nun ein System vorhanden, das auf einem nicht umkehrbaren Weg von dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeführt, und das ausserdem beliebig **umkehrbare** Aenderungen (von 2 nach 3, von 3 nach 4 etc.) machen könne. Das **System soll nach aussen hin völlig abgeschlossen sein**, d. h. es soll **die Energie des Systems absolut constant bleiben.** Alle Wärmereservoire, die Wärme aufnehmen oder abgeben, ziehen wir also in unser System ein. Wir wollen nun annehmen, dass ein umkehrbarer Weg von 1 nach 2 (oder umgekehrt) auch **denkbar** sei und wollen das System der Reihe nach folgende Processe ausführen lassen, wobei *Irr* bedeuten soll ein nicht umkehrbarer (irreversibler) Process, und *Rev* ein reversibler Process

Irr 1 — 2, *Rev* 2 — 3, *Rev* 3 — 4, *Rev* 4 — 5 . . ., *Rev* (n — 1) — n
Rev [n — (n — 1)] . . . ., *Rev* 5 — 4, *Rev* 4 — 3, *Rev* 3 — 2, *Rev* 2 — 1.

Wenden wir auf diese Reihe von Processen den zweiten Hauptsatz an, so ergiebt sich, da sich die umkehrbaren Processe von 2 bis n auf dem Rückweg gerade compensiren, einfach

$$\int\limits_{\substack{1\\ irr}}^{2}\frac{\delta Q_{irr}}{T}+\int\limits_{\substack{2\\ rev}}^{1}\frac{\delta Q_{rev}}{T}<0.$$

Nun ist aber

$$\int\limits_{2}^{1}\frac{\delta Q_{rev}}{T}=S_1-S_2,$$

also

$$\int\limits_{\substack{1\\ irr}}^{2}\frac{\delta Q_{irr}}{T}<S_2-S_1.$$

Da nun der Voraussetzung nach die Energie des Systems stets unverändert bleiben soll, so ist

$$\int_{1\,irr}^{2} \frac{\delta Q_{irr}}{T} = 0,$$

eben keinerlei Wärme dem System zugeführt werden soll. Daraus folgt, dass

$$S_2 > S_1,$$

Die d. h. die Entropie des Systems ist am Schluss des umkehrbaren Processes grösser als am Anfang.

Wir haben daher den Satz: In einem System, in welchem die Energie constant und unverändert bleibt, kann die Entropie bei jedem Process nur wachsen. Im speciellen Fall der blos umkehrbaren Processe bleibt sie constant, bei nicht umkehrbaren wird sie grösser; aber abnehmen kann sie nicht.

Es ist festzuhalten, dass dieser Satz nur dann gilt, wenn die Energie des Systems absolut constant während des Processes bleibt. Wenn dem System Wärme zugeführt oder entzogen wird, wenn es Arbeit aufnimmt oder abgiebt, dass sein Energieinhalt am Schluss ein ganz anderer ist als am Anfang, so ist es durchaus nicht nothwendig, dass die Entropie nur zugenommen haben muss.

27) Falls das System nicht ein in sich abgeschlossenes ist, so gilt immer noch für einen nicht umkehrbaren Process von 1 bis 2 die Ungleichung

$$\int_{1\,irr}^{2} \frac{\delta Q_{irr}}{T} < S_2 - S_1.$$

Aber es ist hier nicht $\delta Q_{ir} = 0$. Der wichtigste Fall ist nun bei solchen nicht adiabatischen Processen der, dass die Temperatur constant bleibt, dass die Processe also isotherme sind. Dann wird die Ungleichung

$$\frac{Q_{irr}}{T} < S_2 - S_1.$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatz

$$Q_{irr} = U_2 - U_1 + W,$$

wo U_2, U_1 die Werthe der inneren Energie des Systems im Zustand 2 und 1 und W die geleistete äussere Arbeit ist. Daraus folgt dann

$$U_2 - U_1 - T\,(S_2 - S_1) + W < 0.$$

Die Grösse $U - TS$ ist, ebenso wie U und S, eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängige Function der Variablen. Dieselbe ist von HELMHOLTZ[1]) mit $\mathfrak{F}$ bezeichnet und die freie Energie des Systems genannt worden. Wir haben danach

$$\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 + W < 0.$$

W ist die von dem System nach aussen abgegebene geleistete Arbeit. Wir finden also: Ist bei einem isothermen Process die nach aussen abgegebene Arbeit positiv, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < -W$, also $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, d. h. die freie Energie nimmt dabei ab. Ist umgekehrt W negativ, d. h. wird dem System von aussen Energie in der Form von Arbeit zugeführt, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < W$. Dabei kann also die freie Energie zu- oder abnehmen. Wenn das System sich von selbst verändern soll, also ohne Zufuhr positiver Arbeit von aussen, so tritt immer der erste Fall ein, d. h. es ist dann immer $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, die freie Energie kann nur abnehmen.

---

1) HELMHOLTZ, Wiss. Abh. II, pag. 972. 1882.

28) Für den häufig vorkommenden Fall, dass die äusseren Kräfte, geg welche die Arbeit geleistet wird, ein Potential haben, wird der eben entwick Ausdruck noch einfacher. Ist V das Potential der Kräfte, welche von auss auf das System wirken, so ist die Arbeit dA, welche diese Kräfte an dem Syste bei einer unendlich kleinen Verschiebung leisten $= - dV$, unnd es ist umgek die Arbeit dW, welche das System gegen diese Kräfte leistet $= dV$. Mit ist die Arbeit W beim Uebergang von 1 zu 2

$$W = V_2 - V_1$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_1 - S_2) + V_2 - V_1 \leqq 0.$$

Setzen wir also den Ausdruck

$$U - TS + V = \Psi,$$

so haben wir für einen isothermen Process

$$\Psi_2 - \Psi_1 \leqq 0.$$

Die Grösse Ψ kann man nach dem Vorgang von DUHEM[1]) das therm dynamische Potential des Systems bei dem gegebenen Kräft potential V nennen, und wir haben also den Satz:

Bei jedem isothermen Process, den ein System unter der Ei wirkung eines gegebenen Kräftepotentials V ausführt, kann d thermodynamische Potential Ψ des Systems nur abnehmen.

29) Ein specieller, aber der am häufigsten vorkommende Fall ist der, d die Kräfte, gegen die die Arbeit geleistet wird, nur in einem Drucke p besteh der in allen Theilen des Systems derselbe ist, und dass die Arbeit nur in d Vergrösserung des Volumens des Systems gegen diesen Druck besteht. Dann i

$$W = p(v_2 - v_2)$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + p(v_2 - v_1) \leqq 0.$$

Setzen wir hier die Grösse

$$U - TS + pv = \Phi,$$

so ergiebt sich

$$\Phi_2 - \Phi_1 \leqq 0.$$

Diese Grösse Φ wird speciell das thermodynamische Potential (ohne weiteren Zusatz) genannt. Es ist diejenige Grösse, die bei allen isothermen Processen, bei denen auf das System ein überall gleicher Druck wirkt, die wesentliche Rolle spielt. Natürlich ist das System in diesem Falle von einer beliebigen Zahl variabler Grössen (ausser Druck und Temperatur) abhängig gedacht. Wir haben also folgenden Satz:

Bei jedem isothermen Process kann das thermodynamische Potential eines Systems, welches unter einem überall gleichen und constanten Druck steht, nur abnehmen, niemals zunehmen[2]).

30) Diese verschiedenen Formen des zweiten Hauptsatzes geben nun charakteristische Merkmale für das Gleichgewicht und die Bewegung von Systemen.

Da nämlich bei jedem abgeschlossenen System, für welches $U = const$ ist, die einzig möglichen Processe darin bestehen, dass S wächst oder constant

---

1) DUHEM, le potentiel thermodynamique Paris 1886.

2) GIBBS (l. c., pag. 104, deutsche Ausgabe) hat ausser den Functionen F und Φ, die als ψ und ζ bezeichnet, noch die Function

$$\chi = U + pv$$

mit ähnlichen Eigenschaften eingeführt, die bei isobaren Processen eine Rolle spielt.

eibt, so ist jede mögliche Veränderung eines solchen Systems dadurch stimmt, dass

$$\delta S \geqq 0$$

, worin das Variationszeichen δ sich auf jede denkbare Veränderung der unabingigen Variablen oder auf jede virtuelle Veränderung der überhaupt einführten Variablen bezieht. Eine Veränderung, für welche

$$\delta S < 0$$

irde, ist also unmöglich.

Eine Veränderung, für welche

$$\delta S > 0$$

t, ist vollständig möglich, aber sie ist nicht umkehrbar, d. h. das System muss mn in einer Richtung weiter sich verändern, es kann nicht in Ruhe bleiben.

Endlich sind Veränderungen, für welche

$$\delta S = 0$$

t, möglich und umkehrbar, d. h. das System kann sowohl in der einen, wie der anderen Richtung solche Veränderungen durchmachen, also hat es gar eine Veranlassung, wenn nicht äussere Umstände auf es einwirken, diese Veränderungen auszuführen. Daraus folgt, dass ein abgeschlossenes System, bei elchem für alle möglichen (virtuellen) Veränderungen

$$\delta S = 0$$

t, im vollständigen Gleichgewicht ist. Ob dieses Gleichgewicht stabil, labil, der indifferent ist, hängt von den zweiten Variationen ab, es tritt nämlich der rste, zweite oder dritte Fall ein, je nachdem

$$\delta^2 S < 0, \quad \delta^2 S > 0, \quad \delta^2 S = 0$$

t.

31) Ganz in derselben Weise kann man auch bei Systemen, die nicht von usseren Einflüssen abgeschlossen sind, sondern die isotherme Veränderungen rleiden können, aus den möglichen Veränderungen des thermodynamischen 'otentials oder der freien Energie auf die Richtung der eintretenden Processe, esp. auf das Eintreten des Gleichgewichts schliessen. Man hat nämlich

1) Isotherme Processe, bei denen das Volumen des Systems unverändert bleibt:

a) Processe, bei denen die freie Energie zunehmen würde, bei denen also

$$\delta\mathfrak{F} > 0$$

räre, sind unmöglich,

b) Processe, bei denen die freie Energie abnehmen würde, also

$$\delta\mathfrak{F} < 0$$

wäre, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht tritt dann ein, wenn die freie Energie sich bei allen möglichen Aenderungen der Variablen nicht ändert.

$$\delta\mathfrak{F} = 0.$$

2) Isotherme Processe, bei denen der Druck des Systems überall gleich und constant ist,

a) Processe, bei denen das thermodynamische Potential zunehmen würde, bei denen also

$$\delta\Phi > 0,$$

sind unmöglich.

b) Processe, bei denen das thermodynamische Potential abnimmt, bei denen also

$$\delta\Phi < 0$$

st, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht eines solchen Systemes findet dann statt, wenn das therm dynamische Potential bei allen virtuellen Veränderungen der Variablen sich ni ändert, wenn also

$$\delta\Phi = 0$$

ist. In jedem Falle entspricht also dem Gleichgewicht eines Systemes e Maximum- oder Minimumwerth der Entropie S, oder der freien Energie $\mathfrak{F}$, od des thermodynamischen Potentials Φ.

Jede der drei Grössen kann verschiedene Maxima und Minima haben, die entsprechen verschiedenen Gleichgewichtszuständen. Das grösste, resp. klein dieser Maxima oder Minima entspricht dem stabilsten Gewichtszustand, d anderen mehr oder minder unstabilen.

Wenn von einem bestimmten Zustand des Systemes es eine Reihe von Ve änderungen giebt, für welche $\delta\Phi > 0$, andere, für welche $\delta\Phi = 0$, wied andere, für welche $\delta\Phi < 0$ ist, so macht das System, unter geeigneten Umständ z. B. einem äusseren Anstoss (Auslösung), diejenigen Processe durch, welc zur Abnahme von Φ führen. Dasselbe gilt, wenn nicht Φ, sondern S oder $\mathfrak{F}$ i Frage kommen. Das System ist dann also nur für gewisse Veränderungen i Gleichgewicht, nicht im absoluten Gleichgewicht.

F. Methoden der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen[1].

1) Methode von Clausius.

32a) Aus den beiden Hauptsätzen ergeben sich, wenn man sie bloss a umkehrbare Processe anwendet, zwei Gleichungen, aus denen man durch Eli nation der Energie und Entropie zwei andere bilden kann, die sich für sehr vi Anwendungen recht bequem erweisen. Aus den beiden so erhaltenen Gleichunge lässt sich dann eine dritte combiniren, welche gleichzeitig auf dem ersten un zweiten Hauptsatz beruht, und welche die wichtigste Beziehung zwischen de auftretenden Eigenschaften des Systems bildet.

Diese Umformung der Gleichungen ist von Clausius[2]) nur für den Fa durchgeführt worden, dass der Zustand des Systemes bloss von zwei Variabl abhängt. Die äussere Arbeit, die dabei von dem Systeme geleistet wird, kan noch — unter dieser Beschränkung — gegen Kräfte beliebiger Art geleistet werden. Der hauptsächlich wichtige Fall ist aber der, dass die äussere Arbeit gegen einen überall constanten gleichmässigen Druck p geleistet wird, der auf dem System lastet und dem ein ebenso grosser Druck des Systemes das Gleichgewicht hält.

In diesem Falle führen wir als unabhängige Variable, von denen der Zustand des Systemes (also sein Volumen v, seine innere Energie U, seine Entropie S, ferner der Druck p und die Temperatur T) abhängen, zwei noch unbestimmte Grössen x und y ein. Die Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze darstellen:

$$\delta Q = dU + p\,dv, \tag{1}$$
$$\delta Q = T\,dS, \tag{2}$$

werden dann, ausführlich geschrieben, folgende. Es seien M und N zwei (unbekannte) Functionen von x und y, die so gewählt seien, dass sich bei einer

---

[1]) S. auch A. v. Oettingen, Mém. de St. Petersburg (7) 32, pag. 1. 1885. — Duhem, Mém. école normale 8. 1891; Journ. de Math. (4) 8, pag. 269. 1892; 9, pag. 293. 1893. — Morera, Rend Lincei 7, pag. 54. 1891.

[2]) Clausius, Mech. Wärmetheorie I, pag. 114.

enderung von x um dx (bei constantem y) die zugeführte Wärmemenge hreiben lässt,

$$\delta Q_y = M dx.$$

Ebenso sei

$$\delta Q_x = N dy,$$

o der angehängte Index immer angeben soll, welche Grösse constant erhalten erden soll. Dann wird aus den Gleichungen 1 und 2

$$M dx + N dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + p\left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy\right)$$

$$M dx + N dy = T\frac{\partial S}{\partial x} dx + T\frac{\partial S}{\partial y} dy.$$

Da die Aenderungen dx und dy unabhängig von einander sein sollen, o folgen die Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y}.$$

Aus diesen ergeben sich durch passende Differentiationen

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} \tag{3}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial y} = \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x}\right). \tag{4}$$

Aus diesen beiden ergiebt sich durch Gleichung, die oben erwähnte dritte, ichtigste Gleichung

$$M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right). \tag{5}$$

Indem man in diesen Gleichungen x und y passend, je nach den Umständen des Problems wählt, erhält man Beziehungen zwischen denjenigen Grössen, welche sich auf die thermischen Eigenschaften (M, N, T) und denjenigen, welche sich auf die mechanischen Eigenschaften des Systems (p, v) beziehen. Wird insbesondere als eine Variable, etwa y, die absolute Temperatur des Systems genommen, also

$$T = y$$

gesetzt, so hat N die Bedeutung der specifischen Wärme des Systems bei constantem x. Denn es ist

$$N = \frac{\delta Q_x}{dT}.$$

2) Methode von KIRCHHOFF.

32b) Eine andere Form der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen hat KIRCHHOFF[1]) gelehrt. Da die Energie eines Systems (und ebenso die Entropie) nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt und gar nicht von der Art und Weise, wie das System in diesen Zustand gelangt ist, so kann man Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften des Systems auch dadurch finden, dass man dasselbe einmal auf dem einen, dann auf einem zweiten Wege aus demselben Anfangszustand in denselben Endzustand übergehen lässt und beide Mal die Energiezunahme berechnet, die das System bei diesen Ueberführungen erfahren hat. Aus der Gleichsetzung dieser Energiezunahmen ergeben

[1]) KIRCHHOFF, Ges. Abh., pag. 454.

sich dann die gesuchten Beziehungen. Es ist also bei der **Anwendung** Methode zunächst nöthig, bestimmte Ausdrücke für die **Energie eines Sy** als Function der unabhängigen Variablen zu gewinnen. Dies hat KIRC unter der Annahme, dass der Zustand des Systems von 2 Variable hängt, in folgender Weise erreicht.

Aus den oben angeführten Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y}$$

folgt, dass

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N}{T}\right)$$

oder, wenn man für M und N die Werthe aus den ersten Gleichungen ei und zugleich die Temperatur T als die eine unabhängige Variable y ann

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right),$$

welche nichts anders als die obige Gleichung (5) ist. Da nun

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial T} - \frac{p}{T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial x}$$

ist, so folgt

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right].$$

Integriren wir diese Gleichung von irgend einem Anfangswerthe v nämlich $x = x_0$, bis zu einem unbestimmten Werthe von x, so tritt ein x unabhängige Grösse auf, die also nur Function der Temperatur ist, un wir mit $\psi(T)$ bezeichnen wollen, und es ist

$$U = \psi(T) + T^2\int\limits_{x_0}^{x}\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right]dx$$

Unter dem Integral ist T constant. Es ist $\psi(T)$ gleich dem Wertl Energie für $x = x_0$, also $= U_{x_0}$

Nun ist aber stets, wie aus den nach 3 und 4 folgenden Gleichungen hervc

$$\frac{\partial U}{\partial T} = N - p\frac{\partial v}{\partial T}$$

und es ist $N = C_x$, wo C_x die specifische Wärme des Systems bei consta x ist. Speciell für $x = x_0$ möge die specifische Wärme mit C_0, Druck Volumen des Systems mit p_0 und v_0 bezeichnet werden (die noch Functi der Temperatur sind). Dann ist

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = C_0 - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T},$$

also

$$U_0 = \psi(T) = \int\limits_{T_0}^{T}\left(C_0 - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T}\right)dT + H,$$

worin T_0 eine beliebige Temperatur ist und H der Werth der Energi $T = T_0$ und $x = x_0$ ist.

Damit ist der Werth der Energie bis auf eine Constante bestimmt, nämlich

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T}\right) dT + T^2 \int_{x_0}^{x} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{d}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right] dx.$$

33) Von diesen allgemeinen Gleichungen macht KIRCHHOFF die Anwendungen, dass er aus ihnen die Energie von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen berechnet.

I. Ideales Gas. Es sei die Gewichtseinheit eines idealen Gases gegeben, für welches die Gleichung gilt

$$pv = RT.$$

Setzen wir $x = v$, so ist

$$U = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT}\left(\frac{R}{v}\right) dv = U_0.$$

Die Energie der Gewichtseinheit eines Gases hängt also gar nicht vom Volumen ab, welches das Gas einnimmt, sondern nur von der Temperatur. Es ist also

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T}\right) dT.$$

Nun ist $\frac{\partial v_0}{\partial T} = 0$. Setzen wir die specifische Wärme des idealen Gases bei constantem Volumen $= \gamma$ und nehmen sie als unabhängig von der Temperatur an, bezeichnen wir ferner die auftretende Constante mit K, so wird

$$U = K + \gamma T.$$

II. Tropfbar flüssiges Wasser. Es sei die Gewichtseinheit flüssigen Wassers gegeben, die unter so hohem, übrigens variablem Drucke stehe, dass über ihr kein Wasserdampf sei. Wir nehmen den Druck p als unabhängige Variable x. Es muss also p stets $\geq P$ sein, wo P der Druck des gesättigten Wasserdampfs bei der vorhandenen Temperatur ist. Es ist dann C_0 gleich der specifischen Wärme des Wassers bei dem constantem Druck p_0. Da diese sich mit dem Druck sehr wenig ändert, so können wir $C_0 = C_p$ setzen. Es ist dann

$$U_0 = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T}\right) dT = \int_{T_0}^{T} C_p dT - p_0 (v_{0T} - v_{00}) + H.$$

v_{0T} ist das Volumen des Wassers beim Druck p_0 und der Temperatur T
v_{00} „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ T_0.

Ferner wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p dT - p_0 (v_{0T} - v_{00}) - \int_{p_0}^{p} \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + T \frac{dv}{dT}\right) dp.$$

Da $\frac{dv}{dp}$, der negative Compressibilitätscoëfficient des Wassers, sehr klein und von p sehr wenig abhängig ist, da auch $\frac{dv}{dT}$, der thermische Ausdehnungscoëfficient, klein ist, so verschwindet die Bedeutung aller Glieder gegen die ersten beiden und es wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p dT.$$

Die Constante H setzen wir für flüssiges Wasser gleich Null, indem wir Energie, von der ja nur die Differenzen beobachtbar sind, für flüssiges Wa bei der Temperatur T_0 gleich Null setzen. Dann bleibt

$$U_w = \int_{T_0}^{T} C_p dT.$$

III. Verdampfendes Wasser. Es sei wieder die Gewichtseinheit (1 K Wasser gegeben, von dem aber m Kilo in Form von Wasserdampf mit d Druck P, der Rest von $1-m$ Kilo flüssig sei. Der äussere Druck sei stets gle P. Dann ist für diesen Zustand, wenn wir $x = m$ setzen:

$$U_d = U_0 + T^2 \int_{m_0}^{m} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right)\frac{dv}{dm} - \frac{d}{dm}\left(\frac{P}{T}\right)\frac{dv}{dT}\right] dm.$$

Nun ist P nur eine Function von T, ferner ist

$$v = ms + (1 - m)\sigma,$$

wenn s das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes und σ specifische Volumen des tropfbar flüssigen Wassers bedeutet. (Beide s Functionen von T.) Daraus folgt

$$U_d = U_0 + T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right)[m]_{m_0}^{m}$$

Nehmen wir für m_0 den Werth 0, so ist U_0 das früher bestimmte U_w t es wird

$$U_d = \int_{T_0}^{T} C_p dT + T^2 m(s - \sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right).$$

IV. Wasserdampf im überhitzten Zustand. Es sei die ganze Me Wasser verdampft und der Dampf sei überhitzt, durch Vergrösserung sei Volumens. Es sei f die Spannung des überhitzten Dampfes. f ist eine Funct von T und x. Wir nehmen für x das Volumen des Systems und erhalten

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{f}{T}\right)\frac{dv}{dT}\right] dv.$$

Da $\frac{dv}{dT} = 0$ ist bei dieser Wahl der unabhängigen Variablen, so wird

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv.$$

Wir nehmen als v_0 ein so grosses Volumen v an, dass der Wasserda dann dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz gehorcht. Dann wird

$$U_0 = K + \gamma T$$

und

$$U_h = K + \gamma T - T^2 \int_{v}^{\mathsf{v}} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv.$$

Der Werth der Constante K ist aber kein willkürlicher mehr, da wir bei Energie des flüssigen Wassers die Ausgangsconstante gleich Null gesetzt hab Wir erhalten den Werth von K, wenn wir sowohl U_h wie das vorhergehende für den Fall berechnen, dass das ganze Wasser gerade noch gesättigten Dam

ldet, wenn wir also in U_k als untere Grenze $v = s$ nehmen und in U_d setzen $= 1$. Dann ergiebt sich

$$K + \gamma T - T^2 \int_s^v \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv = \int_{T_0}^T C_p dT + T^2(s - \sigma) \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right),$$

so

$$K = \int_{T_0}^T C_p dT - \gamma T + T^2 \int_s^v \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv + T^2(s - \sigma) \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right).$$

Diese Formeln hat KIRCHHOFF angewendet, um die Absorption von Gasen in lüssigkeiten, ferner die Auflösung von Salzen und die Mischung verschiedener lüssigkeiten theoretisch zu behandeln.

34) In ganz derselben Weise, wie so von KIRCHHOFF die Energie eines ystems in verschiedenen Aggregatzuständen dargestellt wurde, lässt sich auch die ntropie desselben explicite entwickeln[1]).

Wir gehen wieder aus von den Gleichungen (o. pag. 439).

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x},$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y},$$

ıs denen sich ergiebt

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(M - p \frac{\partial v}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(N - p \frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

der

$$\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}.$$

Nehmen wir wieder T und x als unabhängige Variable, so wird

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T},$$

lso

$$S = S_0 + \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right) dx.$$

S_0 ist der Werlh von S für $x = x_0$. Da nun allgemein $N = C_x$ und

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_x}{T}$$

t, so ist auch

$$\frac{\partial S_0}{\partial T} = \frac{C_{x_0}}{T},$$

lso

$$S_0 = \int_{T_0}^T \frac{C_{x_0}}{T} dT + E,$$

vorin T_0 ein beliebiger Werth der Temperatur und E eine Constante ist; lso ist

$$S = E + \int_{T_0}^T \frac{C_x}{T} dT + \int_{x_0}^x \left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right) dx.$$

---

1) S. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie, Bd. I, pag. 204.

Wir-wenden diese Gleichung auf dieselben Fälle an, wie vorher die Gleicht für U.

I. Ideale Gase. Ist

$$pv = RT$$

und nehmen wir das Volumen v als unabhängige Variable x, so ist $C_x =$ gleich der specifischen Wärme des Gases bei constantem Volumen, die wir von der Temperatur unabhängig ansehen. Es wird dann

$$S_0 = E + \gamma \log T$$

und

$$S_g = D + \gamma \log T + R \log v,$$

worin D den Werth der Entropie des Gases beim Volumen v_0 und bei Temperatur T_0 bedeutet.

II. Flüssiges Wasser. Nehmen wir p und T als unabhängige Varial setzen also $C_x = C_p$ gleich der specifischen Wärme des Wassers, so wird

$$S_w = S_0 - \int_{p_0}^{p} \frac{dv}{dT} dp.$$

Vernachlässigen wir hier auch $\frac{dv}{dT}$, so wird $S_w = S_0$ und

$$S_w = E + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT.$$

Die Constante E wollen wir auch hier gleich Null setzen, also die Entr von demjenigen Werthe aus rechnen, den sie für flüssiges Wasser bei der beliebi Temperatur T_0 hat. Es ist also

$$S_w = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT.$$

III. Verdampfendes Wasser. Führen wir auch hier, wie oben, die Me m des Wasserdampfes als unabhängige Variable ein, so wird

$$S_d = S_0 + \int_{m_0}^{m} \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial v}{\partial m} dm = S_0 + \frac{dP}{dT} [v]_{m_0}^{m}.$$

Für m_0 nehmen wir den Werth 0 an, dann wird

$$S_d = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT + \frac{dP}{dT} m (s - \sigma).$$

IV. Ueberhitzter Wasserdampf. Es sei f der Druck des Dam und v wieder die unabhängige Variable, dann ist

$$S_h = S_0 + \int_{v_0}^{v} \frac{\partial f}{\partial T} dv.$$

Als Volumen v_0 nehmen wir wieder ein so grosses v an, dass der Was dampf dann dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folgt. Dann ist

$$S_h = D + \gamma \log T + R \log v - \int_{v}^{\mathsf{v}} \frac{\partial f}{\partial T} dv.$$

Die Constante D bestimmt sich dann dadurch, dass S_k für $v = s$ gleich für $m = 1$ sein muss, also

$$D + \gamma \log T + R \log v - \int_s^v \frac{\partial f}{\partial T} dv = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT + \frac{dP}{dT}(s - \sigma).$$

Mit diesen Formeln könnte man ebensolche Betrachtungen anstellen, wie sie KIRCHHOFF mit den entsprechenden Formeln für die Energie angestellt hat.

35) Nachdem so der Werth der Energie und der Entropie für die verschiedenen Aggregatzustände eines Körpers dargestellt ist, hat es keine Schwierigkeit, explicite Ausdrücke auch für die freie Energie und für das thermodynamische Potential hinzuschreiben. Es sollen jedoch die Werthe dieser Functionen nur für den idealen Gaszustand hingestellt werden.

Die freie Energie eines Kilo eines Gases vom Volumen v und der Temperatur T ist

$$\mathfrak{F} = U - TS = K + \gamma T - DT - \gamma T \log T - RT \log v.$$

Sie ist also, in Folge des Gliedes $K - DT$ mit zwei beliebigen Constanten, nur bestimmbar bis auf eine lineare Temperaturfunction.

Das thermodynamische Potential eines Kilo eines idealen Gases vom Volumen v und der Temperatur T ist

$$\Phi = U - TS + pv = K - DT + (\gamma + R) T - \gamma T \log T - RT \log v.$$

Es ist ebenso nur bis auf eine lineare Temperatur bestimmt.

3) Methode von GIBBS[1].

36) Die Methode von GIBBS geht von vornherein darauf hinaus, diejenigen Systeme zu behandeln, bei denen nicht blos eine Aenderung von Temperatur, Volumen und Aggregatzustand, sondern bei denen auch eine Aenderung in der Menge der vorhandenen homogenen Substanzen (durch chemische Verbindung) eintritt. Offenbar sind die Fälle, bei denen eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, nicht principiell verschieden von denen, bei welchen eine Aenderung der chemischen Zusammensetzung stattfindet. Betrachten wir einmal ein System, welche aus M Kilo Wasserdampf und m Kilo Wasserdampf besteht, so ist eine Aenderung des Aggregatzustandes dadurch charakterisirt, dass dm Kilo Wasser in den dampfförmigen Zustand übergehen. Die Menge M nimmt also dabei ab um dm, die Menge m zu um dm. Wenn wir ebenso ein System haben, welches aus M Kilo kohlensaurem Kalk, $CaCO_3$, m_1 Kilo Kohlensäure, CO_2 und m_2 Kilo Calciumoxyd, CaO, besteht, so ist eine Aenderung der Zusammensetzung dadurch charakterisirt, dass sich $- dm$ Kilo $CaCO_3$ zerlegen in dm_1 Kilo CO_2 und dm_2 Kilo CaO. In beiden Fällen ändert sich die Menge der einzelnen homogenen Körper des Systems. Im ersten Fall sind die homogenen Körper flüssiges Wasser und Wasserdampf, im zweiten Falle $CaCO_3$, CO_2, CaO. Sind in einem Körpersystem eine Reihe von chemischen Einzelsubstanzen vorhanden (z. B. Ca, CO_2, O), die in verschiedenfacher Weise in Verbindungen eingetreten sind (z. B. als $CaCO_3$, CaO) und dadurch eine Reihe von homogenen Körpern des Systems bilden, so bezeichnet GIBBS jeden solchen homogenen Körper als Phase des Systems, eine Bezeichnung, die eigentlich überflüssig ist. Wenn nun zugleich mit der Temperatur und Volumenänderung eine Aenderung in den Mengen der Bestandtheile der einzelnen Phasen eintritt, so lässt sich die gesammte

[1] GIBBS, l. c. Siehe RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483. 1891; 53, pag. 379. 1894; OSTW. Zeitschr. 6, pag. 268, 411. 1890.

Aenderung der Energie in folgender Weise ausdrücken. Es seien dm_1', dm dm_3' .... die Aenderungen der Massen der einzelnen chemischen Bestandthe in der ersten Phase des Systems, es seien ebenso dm_1'', dm_2'', dm_3'' ... diejenig in der zweiten Phase des Systems und es seien Π_1', Π_2', Π_3' ... Π_1'', Π_2'', Π_3''' . vorläufig unbestimmte Grössen, die so gewählt seien, das $\Pi_1 dm_1'$ die Aenderung Energie darstellt, wenn nur in der ersten Phase die Masse des ersten Elementes si um dm_1' ändert. Dann ist im Gleichgewicht des Systems, wenn auch S um d V um dV sich ändern

$$dU = TdS - pdV + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots .$$

oder

$$d(U - ST + pV) = -SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Da $U - TS + pV = \Phi$ das thermodynamische Potential ist, so ist

$$d\Phi = -SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Daraus ergiebt sich zunächst (s. pag. 447)

$$-S = \frac{\partial \Phi}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial \Phi}{\partial p},$$

Es lässt sich nun zeigen, dass

$$\Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \ldots . = \Pi_1$$
$$\Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \ldots . = \Pi_2$$

u. s. w. ist.

Die Grössen Π_1, Π_2 ... etc. bezeichnet GIBBS als die thermischen Pote tiale der einzelnen Stoffe des Systems, HELM[1]) bezeichnet sie als die Inten täten der Stoffe. Wenn nämlich ausser den Massen der einzelnen Phasen sich System nichts ändert, wenn also insbesondere Temperatur und Druck const bleiben, so ist

$$d\Phi = \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

und im Falle des Gleichgewichts muss also

$$\sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \sum \Pi_i''' dm_i''' \ldots = 0$$

sein. Da aber die gesammte Veränderung der einzelnen Stoffe gleich Null : muss, so hat man noch die Gleichungen

$$dm_1' + dm_1'' + dm_1''' \ldots . = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_1^i = 0$$
$$dm_2' + dm_2'' + dm_2''' \ldots . = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_2^i = 0$$

u. s. w.

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \ldots = \Pi_1$$
$$\Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \ldots = \Pi_2$$

u. s. w.

und daher ergiebt sich, dass die Potentiale jedes Stoffes im Glei gewicht in allen Phasen gleich sein müssen. Aus dieser Beding ist in jedem Fall der Gleichgewichtszustand zu ermitteln.

F. Darstellung der Haupteigenschaften eines homogenen Körpers du das thermodynamische Potential resp. die freie Energie.

37) Während in der ursprünglichen Entwickelung der mechanischen Wär theorie die beiden Functionen, die Energie U und die Entropie S, auftre und einzeln behandelt werden, obwohl sie durch eine Differentialgleichung

[1]) HELM, Mathematische Chemie. Leipzig 1895.

...den war, gelingt es durch die oben eingeführten charakteristischen Functionen ... Gibbs alle in Betracht kommenden Grössen, sowie auch die Energie und En... ...ie für einen homogenen Körper selbst durch eine Function allein darzustellen. ...s ist zuerst von Massieu[1]) gezeigt worden, der auch zuerst den Namen ...rakteristische Functionen eingeführt hat. Er betrachtete die beiden Functionen

$$H = TS - U.$$

...n man die Temperatur und das Volumen als unabhängige Variable ...mt, und

$$H' = TS - U + pv,$$

...n man Temperatur und Druck als unabhängige Variable nimmt. Man sieht ...ort, dass

$$H = -\mathfrak{F}$$
$$H' = -\Phi$$

...d, wo $\mathfrak{F}$ die freie Energie von Helmholtz, Φ das thermodynamische Potential ...n Duhem ist. Wie sich daraus die einzelnen Eigenschaften der Körper er...ben, ersieht man aus folgendem.

38) Es sei

$$\Phi = U - TS + pv \tag{1}$$

...s thermodynamische Potential der Masseneinheit eines homogenen Körpers. ...s den Gleichungen der beiden Hauptsätze

$$\delta Q = dU + pdv$$
$$\delta Q = TdS$$

...igt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right) \tag{2}$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right). \tag{3}$$

Andererseits folgt durch Differentiation von 1,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S + p\,\frac{\partial v}{\partial T}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T\frac{\partial S}{\partial p} + p\,\frac{\partial v}{\partial p} + v,$$

...oraus durch Eintragen von 2 und 3 sich ergiebt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = v. \tag{5}$$

Also die Entropie und das Volumen des Körpers sind durch das thermodynamische Potential ausgedrückt.

Trägt man (4) und (5) in (1) ein, so ergiebt sich

$$U = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T} - p\,\frac{\partial \Phi}{\partial p}. \tag{6}$$

Also auch die innere Energie ist durch das thermodynamische Potential ...usgedrückt.

---

[1]) Massieu, Compt. rend. 69, pag. 858 u. 1057. 1869; Mém. des sav. étrang. 22. 1876; ...ourn. de phys. 6, pag. 216. 1877.

Der thermische Ausdehnungscoëfficient eines Körpers ist

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T}}{\dfrac{\partial \Phi}{\partial p}}.$$

Der Compressibilitätscoëfficient ist

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}{\dfrac{\partial \Phi}{p}}.$$

Die specifische Wärme des Köıpers bei constantem Druck giebt sich aus der Gleichung

$$C_p = \frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}.$$

In derselben Weise ergiebt sich eine Ableitung sämmtlicher wic Grössen aus der freien Energie $\mathfrak{F}$, wenn man Temperatur und Volum die unabhängigen Variablen betrachtet. Aus den beiden Hauptsätzen nämlich dann

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right).$$

Mithin giebt der Ausdruck

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

nach T oder v differenzirt

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S = -S$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T\frac{\partial S}{\partial v} = -p.$$

Daraus ergiebt sich zunächst

$$U = \mathfrak{F} + TS = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

und es folgen die Coëfficienten d, k, C_p und C_v in leicht zu übersehender Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$

39) Uebrigens ergeben sich dieselben Werthe für U und S auch, wei annimmt, dass in Φ ausser p und T oder in $\mathfrak{F}$ ausser v und T noch unabhängige Variable vorkommen. HELMHOLTZ[1]) hat das für $\mathfrak{F}$ in fol Weise ausgeführt.

Der Zustand des Systems sei durch T und eine Anzahl passend ge Parameter $p_1 p_2 \ldots p_n$ vollständig bestimmt. Diese letzteren Parameter s gewählt, dass die gesammte mechanische Arbeit, welche das System bei einer Aenderung nach aussen abgeben kann, dargestellt werden kann du

$$\delta W = P_1 dp_1 + P_2 dp_2 + \ldots P_n dp_n.$$

Darin haben dann P_1, P_2 . . etc. die Bedeutung von Kräften im meinen Sinne, welche das System nach aussen ausübt. Man sieht, da bei dieser Wahl, im Falle von nur 2 Variablen, wohl das Volumen ı nicht den Druck p als unabhängige Variable nehmen darf. Denn die

[1]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. II, pag. 968. 1882.

rbeit bei einer Aenderung des Systems drückt sich aus durch pdv, so dass gleich einem der p_1 anzunehmen ist.

Es sind dann U und S ebenfalls Functionen der T und $p_1 p_2 \ldots p_n$, und ie beiden Hauptsätze lauten

$$\partial Q = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right) dp_i.$$

$$\partial Q = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \sum_i \frac{\partial S}{\partial p_i} dp_i.$$

Aus der Gleichsetzung folgt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i\right),$$

lso

$$P_i = -\frac{\partial}{\partial p_i}(U - TS) = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}.$$

Also bei allen isothermen Vorgängen ist $\mathfrak{F}$ die potentielle Energie. Aus er Definition

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

lgt weiter

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = -S$$

$$U = \mathfrak{F} - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

ie oben im Falle zweier Variablen.

Ferner sieht man, dass wenn alle $p_1 p_2 \ldots$ constant erhalten werden und r T geändert wird, die Grösse $\frac{\partial U}{\partial T}$ die specifische Wärme des Systems bei nstanten p_i darstellt. Bezeichnen wir diese mit Γ, so ist

$$\Gamma = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} - T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$

Ferner ist

$$\delta W = \sum P_i dp_i = -\sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i$$

nd

$$\delta Q = dU + \sum P_i dp_i = d\mathfrak{F} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT - Td\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right) - \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i.$$

Da nun

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i$$

o sieht man, dass

$$\delta Q = -Td\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right)$$

t, was auch aus der Gleichung des zweiten Hauptsatzes und dem Werth von S hne Weiteres folgt.

40) Ausser der Grösse $\mathfrak{F}$, der freien Energie des Systems, führt HELMOLTZ noch eine zweite Grösse $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie des Systems ein, odass die Summe von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ gleich der Gesammtenergie U ist. Es ist also

$$\mathfrak{G} = U - \mathfrak{F} = -T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = TS.$$

Bildet man die vollständigen Aenderungen von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$, so erhält man folgende Ausdrücke

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i = - S dT - \delta W$$

$$d\mathfrak{G} = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT - T d\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right) = + S dT + \delta Q.$$

Daraus ersieht man:

1) $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie, wächst stets um den Betrag der ganzen zugeleiteten Wärme δQ und wächst ferner bei jeder Temperatursteigerung um den Betrag SdT, der der freien Energie entzogen wird.

2) $\mathfrak{F}$, die freie Energie, nimmt stets ab um den ganzen Betrag der nach aussen geleisteten Arbeit δW, und nimmt bei Temperatursteigerungen noch um den Betrag SdT, welche in gebundene Energie verwandelt wird.

Bei allen isothermen Veränderungen, wo $dT = 0$ ist, wird Arbeit nur auf Kosten der freien Energie geleistet. Die gebundene Energie ändert sich dabei auf Kosten der ein- oder austretenden Wärme.

Bei allen adiabatischen Veränderungen, wo $\delta Q = 0$ ist, nimmt ja zunächst, wenn die äussere Arbeit, die das System leistet, positiv ist, die Temperatur ab. Also wird dabei die äussere Arbeit geleistet 1) auf Kosten der freien Energie, 2) auch auf Kosten der gebundenen Energie, von welcher ein Theil in freie Energie übergeht, nämlich dem absoluten Betrage nach SdT[1]).

G. Mechanische Systeme, welche die Entropieeigenschaft besitzen.

41) Da die Wärmebewegung nach den jetzt allgemein acceptirten Vorstellungen eine, wenn auch sehr complicirte, Klasse von mechanischen Bewegungen ist, so entsteht naturgemäss die Frage: giebt es mechanische Systeme, welche analoge Eigenschaften zeigen, wie die in Wärmebewegung begriffenen Moleküle? Unter analogen Eigenschaften ist hier diejenige Eigenschaft zu verstehen, welche der Wärmebewegung eigenthümlich ist, nämlich diejenige Eigenschaft, welche durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie dargestellt wird. Es ist das — je nach der Ausdrucksweise — die Eigenschaft, dass Wärme nur von selbst von höherer zu niederer Temperatur übergeht, oder dass die einem Körper zugeführte Wärme dividirt durch die Temperatur des Körpers den Zuwachs einer von dem Zustand des Systems abhängigen Grösse, der Entropie, hervorruft. Will man mechanische Systeme mit Wärmesystemen vergleichen, so muss man zunächst festsetzen, was man bei einem mechanischen System unter der Temperatur des Körpers versteht. Nach unseren allgemeinen Anschauungen über Wärmebewegung nehmen wir nun an, dass die Temperatur eines beliebigen Körpers der mittleren lebendigen Kraft seiner Moleküle, die in Bewegung gedacht sind, proportional sei. Dann hat man also mechanische Systeme zu suchen, für welche die zugeführte Arbeit, die auf Beschleunigung der Moleküle gerichtet ist, dividirt durch die mittlere lebendige Kraft der Moleküle gleich dem Differential einer Function ist. Diese Function wäre dann die Entropie des Körpers. Bezeichnet man die zugeführte Molekulararbeit mit δA, die mittlere lebendige Kraft der Moleküle mit L, so muss also

$$\frac{\delta A}{L} = dZ,$$

1) s. über $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{G}$ und andere Grössen NATANSON, OSTW. Zeitschr. 10, pag. 733. 1892. WIED. Ann. 42, pag. 178. 1891.

in, wo Z dann die Entropie des Körpers ist. Die Aufgabe besteht also darin, echanische Systeme solcher Art zu finden, da ganz allgemeine mechanische steme dieser Gleichung nicht erfüllen. Gelingt dies, so ist damit umgekehrt zeigt, dass die in dem zweiten Hauptsatz niedergelegte Eigenschaft der Wärme ch mechanisch verständlich ist.

42) Diese Aufgabe wurde zuerst von BOLTZMANN[1]) in Angriff genommen. ie Behandlungsweise macht natürlich hier wie bei CLAUSIUS u. A. gewisse Vorssetzungen über die Natur der Bewegung der Moleküle, welche in der Abitung zum Theil versteckt enthalten sind. BOLTZMANN untersucht zuerst den ll, dass der Gegendruck des Körpers immer gleich dem äusseren Druck ist, d dass im Innern des Körpers entweder Wärmegleichgewicht oder ein statiorer Wärmestrom herrsche, so dass der Körper zu jeder Zeit im Gleichgewicht t. Es wird nun vorausgesetzt

(Voraussetzung 1) Jedes beliebig gewählte Atom kehre nach einer gewissen renn auch beliebig grossen) Zeit, deren Anfang und Ende t_1 und t_2 genannt erde, mit derselben Geschwindigkeit und derselben Bewegungsrichtung an enselben Ort zurück, beschreibe also eine geschlossene Curve und wiederhole ach dieser Zeit seine Bewegung, wenn auch nicht in ganz gleicher, so doch in) ähnlicher Weise, dass die mittlere lebendige Kraft während der Zeit $t_2 - t_1$ s die mittlere lebendige Kraft des Atoms überhaupt angesehen werden kann od dass daher die Temperatur des Atoms ist

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}.$$

Es möge nun jedem Atome eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt erden und zwar so, dass diese stets nur für das eine Atom verwendet wird, ass nichts davon an andere Atome abgegeben wird (Voraussetzung 2). Dann ird dieses Atom eine etwas veränderte Bahn beschreiben. Ist s eine Bogenınge, so ist die Veränderung der lebendigen Kraft, die dadurch eintritt, in icht zu übersehender Bezeichnung

$$\delta\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \delta\left[\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} c\,ds\right] = \frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}(\delta c\,ds + c\,\delta ds). \tag{1}$$

Hierin ist

$$\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}\delta c\,ds = \int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{2}\,\delta\,\frac{mc^2}{2}$$

nd, wenn die Kräfte, die auf das Atom wirken, mit XYZ bezeichnet werden,

$$\begin{aligned} d\frac{\delta mc^2}{2} = d(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) &+ \delta X dx - dX\delta x \\ &+ \delta Y dy - dY\delta y \\ &+ \delta Z dz - dZ\delta z. \end{aligned}$$

Durch Integration erhält man

$$\left(\frac{mc^2}{2}\right) - \varepsilon = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z + \int(\delta X dx - dX\delta x + \delta Y dy - dY\delta y + \delta Z dz - dZ\delta z).$$

Da die linke Seite die Differenz der lebendigen Kräfte darstellt und das ste Glied rechts die vom Atom gewonnene Arbeit bedeutet, so ist das zweite

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. 53 (2), pag. 195. 1866; POGG. Ann. 145, pag. 211, 18. 1811. a. LOSCHMIDT, Wien. Ber. 59 (2), pag. 395. — BOLTZMANN, Wien. Ber. 63 (2), pag. 712.

Glied nothwendiger Weise die an andere Atome mitgetheilte Arbeit, welche Voraussetzung 2 gleich Null sein soll. Also ist, wenn man setzt $X = m\frac{d^2x}{dt^2}$ u.

$$\int_{t_1}^{t_2}\frac{dt}{2}\delta\frac{mc^2}{2} = \frac{t_2 - t_1}{2}\varepsilon + \frac{m}{2}\int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{d^2x}{dt^2}\delta x + \frac{d^2y}{dt^2}\delta y + \frac{d^2z}{dt^2}\delta z\right).$$

Ferner ist

$$\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} c\,\delta\,ds = \frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}\left(\frac{dx}{dt}d\delta x + \frac{dy}{dt}d\delta y + \frac{dz}{dt}d\delta z\right).$$

Trägt man die beiden letzten Ausdrücke in die Gleichung 1 ein, so erhä

$$\frac{m}{2}\delta\int_{s_1}^{s_2} c\,ds = \frac{t_2 - t_1}{2}\varepsilon + \left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\delta x + \frac{dy}{dt}\delta y + \frac{dz}{dt}\delta z\right)\right]_{t_1}^{t_2}.$$

Da die Variationen $\delta x\,\delta y\,\delta z$ zu den Zeiten t_1 und t_2 verschwinden (Voraussetzung 1), so wird

$$\varepsilon = \frac{m\delta\int_{s_2}^{s_1} c\,ds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt}{t_2 - t_1}$$

also

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt}{\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt} = 2\delta \log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt.$$

Wenn jedes Atom dieselbe Arbeit ε erhält, so ist die gesammte in A einheiten gemessene, den Atomen zugeführte Energie (Wärmemenge)

$$\delta Q = \Sigma\varepsilon$$

und es wird

$$\frac{\delta Q}{T} = 2\delta\sum \log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt.$$

Man kann auch leicht den Fall behandeln, dass nicht jedes Atom die g Energie erhält. Dies ist aber der Ausdruck des zweiten Hauptsatzes u bedeutet

$$2\sum \log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}dt$$

die Entropie des Körpers.

43) Im Wesentlichen dieselben Betrachtungen mit denselben Voraussetz hat einige Jahre später CLAUSIUS[1]) aufgestellt, jedoch in wesentlich allgeme Form. In den BOLTZMANN'schen Entwickelungen ist nämlich angenommen die Kräfte, die auf ein Atom wirken, auch bei der variirten Bewegung durch dieselben Functionen der Coordinaten ausgedrückt werden können, v der ursprünglichen. CLAUSIUS führt aus, dass das eine Ausnahme sei, beschränkt ist, als dass sie für eine Analogie mit der Wärmebewegung nommen werde. Sei z. B. das Potential der Kräfte, welche auf ein Ato den Coordinaten xyz wirken

$$U(x, y, z, c),$$

[1]) CLAUSIUS, POGG. Ann. 141, pag. 124. 1870; 142, pag. 433. 1871; 144, pag. 265

eine Constante sei, so würde nach BOLTZMANN auf dieses Atom in seiner ten Lage $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$ ein Potential wirken

$$U(x + \delta x, y + \delta y, z + \delta z, c).$$

CLAUSIUS aber macht darauf aufmerksam, dass auch bei dieser variirten Lage onstante c sich ändern könne in $c + \delta c$, indem etwa die Punkte, von Kräfte ausgehen, die durch die Constante dargestellt sind, ebenfalls ihre geändert haben. Das neue Potential wäre also nicht mehr durch genau be Function ausgedrückt, wie das ursprüngliche. Ausserdem erweitert IUS die Annahme 1 von BOLTZMANN dadurch, dass er nicht annimmt, dass Theilchen durchaus geschlossene Bahnen derselben Periode beschreiben. ehr lässt er einerseits die Periode variiren, andererseits gestattet er auch geschlossene Bahnen, jedoch so, dass sich kein Punkt mit wachsender Zeit weiter von seiner ursprünglichen Lage entfernt, sondern dass die Bewegung Punktes innerhalb eines bestimmten Raumes vor sich geht. Die Bewegung auch bei CLAUSIUS als eine stationäre angesehen und daher verlangt

) dass die einzelnen Atome sich mit wachsender Zeit nicht dauernd immer r von ihrer Anfangslage entfernen,

) dass die Geschwindigkeiten nicht fortwährend in demselben Sinne wachsen.

Jnter diesen Annahmen zeigt CLAUSIUS, dass, wenn man für einen Punkt, ich mit der Periode i bewegt, den Mittelwerth.

$$\frac{1}{i}\int_0^i \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{m}{2}\bar{v}^2 = T$$

das sich dann die Arbeitsmenge δQ, welche diesem Punkt zugeführt, dar- n lässt durch

$$\delta Q = \delta T + 2 T \delta \log nat\, i,$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\delta T}{T} + 2 \delta \log nat\, i\right)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \log nat\, (T i^2).$$

Falls die Bahn keine geschlossene, sondern nur eine hin- und hergehende o stellt i die Periode eines solchen Hin- und Herganges dar. Dieselbe Be- ıtung lässt sich auf ein System mehrerer Punkte erweitern, wenn man die ahme zu Hilfe nimmt, dass zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen kte immer ein constantes Verhältniss besteht, welches auch bei jeder Aenderung lebendigen Kräfte von selbst sich immer herstellt. Es wird daher

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \sum c \log nat\, (T i^2)$$

c eine Constante ist und die Summe sich über alle Punkte erstreckt.

Diese Betrachtungen, bei denen die variirte Bewegung der Punkte eine le spielen, haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen Betrachtungen der chanik, welche auf das Princip der kleinsten Wirkung oder das HAMIL- ı'sche Princip führen. In der That hat SZILY[1]) geglaubt, ganz allgemein für in stationärer Bewegung befindliches System mit conservativen Kräften durch HAMILTON'sche Princip die Gleichung

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

[1]) SZILY, POGG. Ann. 145, 295. 1872.

ableiten zu können. Indess sind in der SZILY'schen Betrachtung die Ha schwierigkeiten, um die es sich hierbei handelt, nicht erwähnt, nämlich etwaigen Aenderungen des Potentials der Kräfte bei der Variation. Die SZILY'sc Ableitung gilt also für ein wesentlich specielleres Problem als die CLAUSIUS'sch

45) In neuerer Zeit hat v. HELMHOLTZ[1]) in seinen »Studien zur Statik monoc klischer Systeme« ganz allgemein diejenigen mechanischen Systeme aufzustellen g sucht, bei deren Bewegung ähnliche Beschränkungen der Energieumwandlung st finden, wie bei der Wärmebewegung. Diese Systeme bezeichnet er als cyklisch und zwar speciell als monocyklische oder polycyklische. Die Definition für sie i folgende: Wenn die Bewegung eines Systems eine vollkommen stationäre ist, s dass für jedes Theilchen, das seinen Ort verlässt, sofort ein anderes genau glei beschaffenes Theilchen eintritt, das dieselbe Geschwindigkeit und dieselbe Richtu der Bewegung hat, so ist die Bewegung eine *cyklische*. Wenn nur *eine* solch in sich zurücklaufende Bewegung in dem System vorkommt, so heisst das Syste ein *monocyklisches*. Auch wenn mehrere in sich zurücklaufende Bewegunge vorhanden sind, die aber so von einander abhängig sind, dass sie durch ei einzige Variable dargestellt werden können, ist das System ein monocyklische Sind dagegen mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorhanden, die gänzli unabhängig von einander vor sich gehen, so ist das System ein *polycyklische* im speciellen Falle ein dicyklisches, tricyklisches u. s. w. BOLTZMANN[2]) bezeichn diese Systeme kurz als Cykeln, Monocykeln, Dicykeln u. s. w. Es wird nur d *Statik* solcher Systeme behandelt, d. h. es wird vorausgesetzt, dass die Aende rungen, welche im Zustande des Systems vor sich gehen, mit so geringer Ge schwindigkeit verlaufen, dass das System sich niemals merklich von solchen Zu ständen entfernt, in denen es dauernd verweilen könnte. Auch in der Thermo- dynamik kann man ja bisher vollständig nur den Fall des Gleichgewichts be- trachten. Die Kräfte, die in dem System zwischen den einzelnen Theilen des- selben wirken, sollen durchaus *conservative* sein, d. h. ein Potential haben. Aber die Kräfte, die von aussen auf das System wirken, sollen im Allgemeinen *nicht conservativ* sein, was auch in der Thermodynamik angenommen wird. Ausserdem sollen zwischen den einzelnen Theilen des Systems feste Verbindungen herrschen.

Wenn wir zunächst ein monocyklisches System betrachten und diejenige Variable, durch welche die cyklische Bewegung bestimmt wird, mit l bezeichnen und sie die *cyklische Variable* nennen, während die übrigen Variablen, durch welche die Bewegung bestimmt ist, mit $p_1 p_2 \ldots p_n$ bezeichnet werden mögen (wir wollen die $p_1 \ldots p_n$ als die *Parameter* des Systems bezeichnen), so hängt also die ganze Bewegung ab von den Grössen

$$l, p_1 \ldots p_n.$$

Die Geschwindigkeiten, mit der diese Variablen sich ändern, wollen wir bezeichnen mit

$$\lambda_1, q_1 \ldots \ldots q_n,$$

wo also

$$\lambda = \frac{dl}{dt}, \quad q_1 = \frac{dp_1}{dt} \quad \ldots \quad q_n = \frac{dp_n}{dt}.$$

Bezeichnen wir ferner mit L die lebendige Kraft des Systems und mit Φ die potentielle Energie der *inneren* Kräfte des Systems, wobei wir voraussetzen,

[1]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. Bd. III, pag. 119—202; Berl. Ber. 1884, pag. 159; CRELLE's Journ. 97, pag. 111. 1884; Berl. Ber. 1884, pag. 318, 758; CRELLE's Journ. 97, pag. 317. 1884.

[2]) BOLTZMANN, Vorlesungen über die MAXWELL'sche Theorie, Bd. I, pag. 5.

is in Φ nur die Variablen $l, p_1 \,.\,.\, p_n$, aber nicht die Geschwindigkeiten $q_1 \ldots q_n$ vorkommen, so sind die LAGRANGE'schen Bewegungsgleichungen dieses stems zunächst folgende:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right) - \frac{\partial L}{\partial l} = -\frac{\partial \Phi}{\partial l} - L_1$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_1} = -\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} - P_1$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial p_2} - P_2$$
$$\vdots$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_n}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_n} = -\frac{\partial \Phi}{\partial p_n} - P_n$$

Darin bedeuten $-L_1, -P_1, -P_2 \ldots$ die Kräfte, die von aussen auf das System der Richtung der Variablen $l, p_1 \,.\,.\, p_n$ wirken, oder es bedeuten $L, P_1, \ldots P_n$ die Kräfte, die das System in der Richtung dieser Variablen ch aussen ausübt.

Da Φ unabhängig von $\lambda, q_1 \ldots q_n$ sein soll, so können wir unter die Differtiale in beiden Gliedern links die Grösse

$$\Phi - L = H$$

führen, die HELMHOLTZ[1]) später als das kinetische Potential bezeichnet t, und können schreiben

$$L = -\frac{\partial H}{\partial l} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$
$$P_1 = -\frac{\partial H}{\partial p_1} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right)$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$P_n = -\frac{\partial H}{\partial p_n} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right).$$

Darin ist L eine Function zweiten Grades der $\lambda_1, q_1 \,.\,.\, q_n$, deren Coëfficienten unctionen der $p_1 \ldots p_n$, l sind, während Φ eine Function der $p_1 \,.\,.\, p_n$, l llein ist.

In diesen Gleichungen ist nun bisher weder ausgedrückt, dass l eine cyklische Bewegung darstellen soll, noch dass die Aenderungen des Systems sehr langsam or sich gehen sollen.

Damit die Bewegung eine cyklische sei, in dem oben definirten Sinne, st nun nothwendig, dass l zwar beliebig rasch veränderlich sei, so dass λ beliebige Werthe haben kann, dass aber l selbst weder in Φ noch in L, also auch nicht in H vorkommt (wohl aber λ). Denn wenn l vorkommen würde, so würde der Werth von L und Φ ein anderer sein, wenn l andere Werthe annimmt. Nach der Definition soll aber für jedes Theilchen, das seinen Platz verlässt, sofort ein ganz gleiches eintreten. Daher haben wir zu setzen

$$\frac{\partial H}{\partial l} = 0.$$

---

1) HELMHOLTZ, Die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung. Ges. Abh. III, pag. 205.

Ferner wollten wir annehmen, dass die $p_1 \ldots p_n$ sehr langsam verl lich sind, so dass die Grössen $q_1 \ldots q_n$ und $\frac{dq_1}{dt} \ldots \frac{dq_n}{dt}$ sehr kleine Gr sind, namentlich im Vergleich zu λ. Daher können wir die Grössen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) = 0$$

$$\vdots$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right) = 0$$

setzen und die monocyklische Bewegung wird also ausgedrückt durcl Gleichungen

$$L = \frac{d}{dl}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$

$$P_1 = -\frac{\partial H}{\partial p_1}$$

$$P_2 = -\frac{\partial H}{\partial p_2}$$

$$\vdots$$

$$P_n = -\frac{\partial H}{\partial p_n}$$

Wir wollen nun annehmen, dass von aussen auf das System eine A ausgeübt wird, welche dazu dient, die cyklische Bewegung des Systems zu grössern. Ist dQ diese Arbeit, so ist sie auszudrücken durch

$$dQ = -L\,dl = -L\frac{dl}{dt}dt = -L\lambda\,dt.$$

Da nun

$$L = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$

ist, so ist

$$dQ = -\lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Setzen wir abkürzungsweise

$$S = -\frac{\partial H}{\partial \lambda},$$

so ist

$$dQ = +\lambda dS.$$

Die gesammte innere Energie des Systems ist

$$U = \Phi + L = H + 2L.$$

Da nun L eine homogene quadratische Function der Grössen $\lambda, q_1 \ldots$ ist, so ist

$$2L = \frac{\partial L}{\partial \lambda}\lambda + \frac{\partial L}{\partial q_1}\partial q_1 + \ldots \frac{\partial L}{\partial q_n}q_n$$

also, da wir nur statische Probleme behandeln,

$$2L = \lambda\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

und

$$U = H - \lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda}.$$

Daraus folgt

$$dU = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda - \lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right),$$

$$dU = -\sum P_i dp_i + \delta Q$$

$$\delta Q = dU + \sum P_i dp_i .$$

Diese Gleichung hat genau die Form des ersten Hauptsatzes.
Ferner ist

$$\delta Q = -\lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Da nun

$$L = \tfrac{1}{2}\lambda \frac{\partial L}{\partial \lambda} = -\lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

o ist auch

$$\delta Q = \frac{2L}{\lambda\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)} \lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) = 2Ld\left(\log \frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Diese Gleichung hat genau die Form des zweiten Hauptsatzes.
Man sieht also, dass die lebendige Kraft L integrirender Nenner des Aus-ks für δQ ist, oder dass die Grösse $\frac{\delta Q}{L}$ ein vollständiges Differential ist, lich das Differential der Grösse

$$S = \log \left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)^2.$$

Diese Grösse entspricht also der Entropie in der Wärmebewegung.

In dem allgemeineren Fall der monocyklischen Bewegungen, bei dem ırere cyklische Geschwindigkeiten $\lambda_1, \lambda_2 \, . \, .$ vorkommen, die aber alle von r einzigen von ihnen, etwa σ, und von den Parametern abhängen, wird man ganze zur Beschleunigung der cyklischen Bewegungen aufgewendete Arbeit en können

$$\delta Q = \Sigma \partial Q_i,$$

sich δQ_i auf die cyklische Geschwindigkeit λ_i bezieht. So wie früher wird

$$\delta Q_i = \lambda_i dS_i$$

ı, wenn $S_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}$ gesetzt wird.

Da die λ_i Functionen der $p_1 \, . \, . \, . \, p_n$ und des σ sind, so ist also auch δQ homogene lineare Function der dp_i und des $d\sigma$ darzustellen, deren inte-ende Nenner gefunden werden können.

46) Haben zwei verschiedene cyklische Systeme solcher Art gleiche inte-rende Nenner, so können häufig Verbindungen, Koppelungen dieser beiden steme so hergestellt werden, dass bei den Bewegungen diese Gleichheit der nner erhalten bleibt. Eine solche Verbindung bezeichnet Helmholtz als ımore Koppelung. Für solche Systeme gelten also auch die Gleichungen Wärmebewegung. Die wesentliche Frage ist nun aber nicht die, ob der sdruck für δQ überhaupt einen integrirenden Nenner hat, sondern unter chen Umständen die lebendige Kraft integrirender Nenner eines solchen all-neinen Systems ist. Denn dass in den Gleichungen der Wärmebewegung die ichung für δQ einen integrirenden Nenner überhaupt hat, ist nichts besonderes, dern dass es grade die Temperatur ist, welche ein solcher integrirender Nenner

ist, d. h. eine Grösse, deren Gleichheit in zwei Systemen bewirkt, dass kein Wä übergang zwischen diesen stattfindet. Durch mathematische Betrachtungen, die die Originalarbeiten nachzusehen sind, findet nun HELMHOLTZ, dass lebendige Kraft eines solchen verallgemeinerten Systems immer dann integri der Nenner ist, wenn die Verbindungen zwischen den einzelnen Theil des Systems sich durch lineare und homogene Gleichungen zwisch den Differentialen der Parameter ausdrücken lassen. Diese Art Verbindungen ist im allgemeinen theils enger, theils weiter als diejenigen V bindungen, welche die Mechanik gewöhnlich annimmt.

Dieses Resultat der HELMHOLTZ'schen Untersuchung, auf welches hier hingewiesen werden kann, ist dann von HERTZ[1]) zur Grundlage des gesam Systems der Mechanik gemacht worden. Die cyklischen Bewegungen, die HELMHOLTZ zunächst eingeführt wurden, um mechanisch verständliche Analog für die Wärmebewegung zu erhalten, sind von HERTZ im allgemeineren Si benutzt worden als verborgene Bewegungen, durch deren Hilfe es gelingen den Mechanismus bisher unbekannter Bewegungsübertragungen, wie bei Elektricität und Schwerkraft, klarzulegen. Doch hängen diese weiteren Fra mit der Wärmetheorie nicht zusammen[2]). GRAETZ.

Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

Die im vorhergehenden Aufsatz entwickelten Principien der mechanisch Wärmetheorie sollen in diesem Aufsatz auf eine Anzahl von besonderen Problem angewendet werden. Dabei werden die verschiedenen oben erwähnten (pag. 43 Methoden, mittelst welcher man die thermodynamischen Gleichungen benut kann, promiscue gebraucht werden. Jedes Problem, das nach einer die Methoden behandelt ist, lässt sich auch nach jeder anderen Methode lös Doch wird hauptsächlich das thermodynamische Potential und die freie Energ zu Hilfe genommen werden, weil diese am einfachsten die verschiedensten A gaben gleichmässig zu lösen gestatten.

I. Ideale Gase.

1) Ideale Gase sind solche, welche dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gese folgen, das wir in der Form schreiben

$$pv = RT.$$

Darin bedeutet T die absolute Temperatur, d. h. die vom absoluten Null punkt (— 273°) an gezählte, p und v bedeuten Druck und Volumen des Gase R eine Constante, die Constante des MARIOTTE GAY LUSSAC'schen Gesetzes. De Werth von R hängt ab 1) von der Gewichtsmenge des Gases, welche wir z Betrachtung nehmen. Ist diese Constante für 1 Kilo des Gases $= R$, so ist si für m Kilo gleich mR, 2) von der Natur des Gases. Es ist nämlich R umgekehr

---

1) HERTZ, Die Principien der Mechanik, 1894.

2) Weitere Literatur über diese Fragen: HERSCHEL, Nature 18, pag. 39, 142. 1878; CELLÉRIER, Arch. de Genève (3) 7, pag. 376. 1882; POINCARÉ, Compt. rend. 108, pag. 550. 1889; BURBURY, Phil. mag. (5) 13, pag. 417. 1882. Siehe den Bericht von LARMOR u. BRYAN, Rep. Brit. Ass. Cardiff. 1891.

portional der Dichtigkeit des Gases. In der That, wenn wir je ein Kilo von Gasen haben, die dieselbe Temperatur T und denselben Druck besitzen, so R jedes Mal dem Volumen dieses Gases direkt, also ihrer Dichtigkeit umkehrt proportional. Bezeichnen wir die Constante des MARIOTTE'schen Gesetzes 1 Kilo Luft mit A und die Dichtigkeit eines Gases bezogen auf Luft mit δ, ist $R = \frac{A}{\delta}$. 3) Der Werth von R hängt ab von den Einheiten, welche man Massen, Volumnia und Drucke annimmt. In der mechanischen Wärmetheorie nimmt man häufig als Einheit der Masse 1 Kilo, als Einheit des Volumen 1 m^3, Einheit des Druckes 1 kgr pro m^2. Da in diesen Einheiten 1 Kilo Luft bei C. und 1 Atm. Druck nach REGNAULT das Volumen $0{\cdot}7733\ m^3$ hat, und da Atm. Druck gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 m^2 Fläche und m Höhe, also gleich

$$0{\cdot}76 \cdot 13596 = 10333 \frac{kgr}{m^2}$$

so ist

$$A = \frac{10333 \cdot 0{\cdot}7733}{273} = 29{\cdot}27$$

$$R = \frac{29{\cdot}27}{\delta}.$$

In absoluten C. G. S.-Einheiten ist das Volumen von 1 gr Luft bei 0° und Atm. Druck gleich $773{\cdot}3\ cm^3$, der Druck von 1 Atm. ist gleich dem Gewicht gr) einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe um 1 cm^2 Fläche, also gleich

$$76 \cdot 13{\cdot}596 \cdot 981 \frac{\text{Dynen}}{cm^2},$$

daher

$$A = 2871000 \left(\frac{gr \cdot cm^2}{sec^2 \cdot C^0}\right).$$

Wir nehmen, wenn nichts anderes gesagt ist, die zuerst angeführten Einheiten, und untersuchen das Verhalten von 1 Kilo des Gases.

2) Von den drei Grössen p, v, T, welche in dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz vorkommen, können zwei beliebig verändert werden, die dritte ist dann durch das Gesetz bestimmt. Wir nehmen zunächst v und T als unabhängige Variable. Bezeichnen wir also die innere Energie des Gases mit U, die Entropie des Gases mit S, so sind U und S Functionen von v und T. Wir nehmen ferner an, dass dem System von aussen eine gewisse positive oder negative Wärmemenge δQ zugeführt wird und dass das Gas nach aussen eine gewisse Arbeit leisten kann. Dazu wollen wir zunächst speciell annehmen, dass das Gas immer sich gegen einen Druck ausdehnen soll, der seinem eigenen Druck gleich ist. Dann ist der ganze Arbeitsprocess umkehrbar. Ebenso wollen wir annehmen, dass die Wärmemengen, die dem Gase zugeführt werden, aus Reservoiren stammen, die dieselbe Temperatur haben, wie sie das Gas in jedem Falle hat. Dann ist der Vorgang auch in Bezug auf die Wärmeübergänge umkehrbar, und wir können den zweiten Hauptsatz direkt in der Form der Gleichung, nicht der Ungleichung anwenden. Die beiden Hauptsätze liefern nun, wenn v um dv, und T um dT sich ändern

$$\delta Q = \frac{dU}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv$$

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial v} dv\right).$$

Aus der Gleichsetzung dieser Ausdrücke erhalten wir

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = T \frac{\partial S}{\partial v}.$$

Bilden wir die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right),$$

so erhalten wir

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)$$

oder

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right).$$

Da nun $p = \frac{RT}{v}$ ist, so ergiebt sich als erste Folgerung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0.$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist unabhängig Volumen. Sie hängt also nur von der Temperatur ab. Ein Kilo Gas v Temperatur T hat immer dieselbe Energie, ob es einen grossen oder einen k Raum einnimmt. Da für constantes v die erste Gleichung in

$$\delta Q_v = \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

übergeht, wo δQ_v die Wärmemenge bedeutet, welche man bei const Volumen 1 Kilo des Gases zuführen muss, um die Temperatur desselben u zu erhöhen, so ersieht man, dass

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$$

die specifische Wärme des Gases bei constantem Volume (mechanisch gemessen), und die erste Gleichung geht also über in

$$\delta Q = C_v dT + p dv = C_v dT + \frac{RT}{v} dv$$

Führt man statt v ein $\frac{RT}{p}$, also

$$dv = \frac{R dT}{p} - \frac{RT}{p^2} dp,$$

so wird

$$\delta Q = C_v dT + R dT - \frac{RT}{p} dp.$$

Für $p = const$, also $dp = 0$, erhält man hieraus

$$\delta Q_p = (C_v + R) dT,$$

woraus man ersieht, dass $C_v + R$ gleich C_p, der specifischen Wärme bei stantem Druck, ist:

$$C_p = C_v + R.$$

Diese Gleichung enthält den wichtigen Satz, dass für jedes ideale Ga Differenz $C_p - C_v$ absolut constant, unabhängig von Temperatu Druck ist. Die Grössen C_p und C_v sind hierin, wie alle Wärmeme

chanisch gemessen. Bezeichnet man die beiden specifischen Wärmen im gelichen Wärmemaass mit c_p und c_v, so ist

$$C_p = Jc_p, \qquad C_v = Jc_v$$

d man erhält

$$J = \frac{R}{c_p - c_v}.$$

Diese Gleichung war die erste, aus welcher das mechanische Wärmeäquiva t von R. MAYER berechnet wurde (s. o. pag. 397 und 405).

Da c_v nicht direkt beobachtbar ist, wohl aber

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$

schreibt sich diese Gleichung auch

$$J = \frac{Rk}{c_p(k-1)}.$$

Wenn man endlich in dem Ausdruck für δQ T ersetzt durch $\frac{pv}{R}$, also führt

$$dT = \frac{pdv + vdp}{R} = \frac{pdv + vdp}{C_p - C_v},$$

wird

$$\delta Q = C_v \frac{pdv + vdp}{C_p - C_v} + pdv = \frac{C_p}{R} pdv + \frac{C_v}{R} vdp. \qquad (3)$$

Die drei so erhaltenen Ausdrücke 1, 2, 3 für δQ sind ganz gleichwerthig

$$\delta Q = C_v dT + RT\frac{dv}{v}$$

$$\delta Q = C_p dT - RT\frac{dp}{p}$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{R} pdv + \frac{C_v}{R} vdp.$$

3) Um endliche Veränderungen des Gases, die dabei zuzuführenden Wärmemengen und die dabei geleisteten Arbeiten zu betrachten, muss man zwischen n bisher als unabhängig von einander angenommenen zwei Variblen eine Beziehung festsetzen. Erst dann ist die Veränderung fest bestimmt und erst dann ssen sich die Gleichungen überhaupt integriren.

Die wichtigsten solchen Veränderungen sind folgende:

a) Erwärmung des Gases bei constantem Volumen V von T_1 is T_2.

Die dazu nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus 1), wenn man $dv = 0$ etzt und integrirt

$$Q = C_v(T_2 - T_1).$$

Die dabei geleistete Arbeit $W = \int pdv$ ist $= 0$.

Der Druck ändert sich von $p_1 = \frac{RT_1}{V}$ bis $p_2 = \frac{RT_2}{V}$.

Da $dU = C_v dT$ ist, so ist, wenn man C_v als constant annimmt

$$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1).$$

Die ganze Wärmemenge Q wird also zur Erhöhung der inneren Energie des Gases verbraucht.

b) Erwärmung des Gases bei constantem Druck P von T_1 bis

Das Volumen des Gases ist im Anfang $v_1 = \frac{RT_1}{P}$, am Ende $\frac{RT_2}{P}$. zur Erwärmung nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus (2)

$$Q = C_p(T_2 - T_1).$$

Die äussere Arbeit ist

$$W = P\int_{v_1}^{v_2} dv = R(T_2 - T_1).$$

Von der Wärmemenge Q wird der Theil $C\,(T_2 - T_1)$ zur Erhöhung inneren Energie des Gases, der andere Theil $(C_p - C_v)(T_2 - T_1)$ zur Lei der äusseren Arbeit verbraucht.

c) Isotherme Ausdehnung des Gases vom Volumen v_1 bis Volumen v_2 bei der Temperatur T.

Der Druck ist im Anfang $p_1 = \frac{RT}{v_1}$, am Ende $p_2 = \frac{RT}{v_2}$.

Die nothwendige Wärmemenge ergiebt sich aus (1), wenn man dT setzt, zu

$$Q = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} = RT \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Die dabei von dem Gase nach aussen geleistete Arbeit ist

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} = RT \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Die ganze Wärmemenge Q wird also in Arbeit verwandelt, was s verständlich ist, da sich die innere Energie U bei constanter Temperatur nicht ändert.

d) Aenderung des Zustands des Gases ohne Wärmezufuhr Wärmeentziehung.

Statt von vornherein eine Beziehung zwischen zwei der Variablen p, festzusetzen, kann man auch dadurch eine wichtige Beziehung erhalten, man annimmt, es solle bei der Veränderung des Gases Wärme nicht zuge noch entzogen werden. Solche Veränderungen und die dadurch entstehe Beziehungen zwischen p, v, T nennt man adiabatische Veränderungen. Beziehung zwischen den beiden unabhängigen Variablen lässt sich aus jede 3 Gleichungen (1) (2) (3) entnehmen, wenn man in ihnen $\delta Q = 0$ setzt. Sie wenn man wieder $\frac{C_p}{C_v} = k$ setzt, folgende

$$C_v dT + (C_p - C_v)T\frac{dv}{v} = 0 \quad \text{oder} \quad (k-1)\frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0$$

$$C_p dT - (C_p - C_v)T\frac{dp}{p} = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dT}{T} - (k-1)\frac{dp}{p} = 0$$

$$C_p p\,dv + C_v - v\,dp = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Integrirt geben diese Gleichungen

$$T \cdot v^{k-1} = const$$

$$\frac{T^k}{p^{k-1}} = const$$

$$pv^k = const.$$

Jede von diesen Gleichungen folgt aus der anderen, wenn man aus der ichung $pv = RT$ die dritte Variable durch die beiden anderen ausdrückt.

Bei jeder solchen adiabatischen Veränderungen ändern sich also zu gleicher p, v und T.

Wird ein Gas adiabatisch von V_1 bis V_2 ausgedehnt und hat es ursprüng- den Druck P_1 und die Temperatur T_1, so hat es am Ende den Druck

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k$$

die Temperatur

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}.$$

Die bei einer adiabatischen Aenderung dem System zugeführte Wärme ist Definition nach $Q = 0$. Die bei derselben geleistete äussere Arbeit ist

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dv = P_1 V_1^k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{P_1 V_1^k}{k-1} \left(\frac{1}{V^{k-1}}\right)_{V_2}^{V_1}$$
$$= \frac{P_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right].$$

Die innere Energie nimmt bei der adiabatischen Ausdehnung des Systems es wird nämlich

$$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1) = C_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} - 1\right].$$

Da nun $C_p - C_v = R$, also $C_v = \frac{R}{k-1}$ und $RT_1 = P_1 V_1$ ist, so ist

$$U_1 - U_2 = \frac{P_1 V_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right] = W.$$

Die Abnahme der inneren Energie ist also gleich der geleisteten Arbeit, die nze Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie geleistet.

Da bei adiabatischen Processen dem System keine Wärme zugeführt wird, ändert sich auch die Entropie nicht, denn es ist $dS = \frac{dQ}{T}$. Adiabatische kehrbare Processe sind also zugleich isotropische Processe. Dies nicht mehr für nicht umkehrbare, adiabatische Processe (s. pag. 435).

Es ist nur noch nöthig, die Aenderung der Entropie eines Gases in den schiedenen Fällen zu untersuchen.

a) Bei der Erwärmung des Gases bei constantem Volumen ist $\delta Q = C_v dT$, so $dS = C_v \frac{dT}{T}$ und daher

$$S_2 - S_1 = C_v \log \frac{T_2}{T_1}.$$

b) Bei der Erwärmung des Gases bei constantem Druck ist entsprechend

$$dS = C_p \frac{dT}{T}, \quad \text{also} \quad S_2 - S_1 = C_p \log \frac{T_2}{T_1}.$$

c) Bei isothermer Ausdehnung des Gases ist

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = R \log \frac{V_2}{V_1}.$$

4) So wie wir oben in 4 Fällen gewisse Beziehungen zwischen den beiden vorher unabhängigen Variablen festgesetzt haben, um den Weg festzulegen, auf

dem die Gasmasse einen Process ausführen soll, so können wir noch belie andere festsetzen. Diese lassen sich stets in eine der 3 Formen bringen.

$$f_1(p, v) = 0 \qquad f_2(v, T) = 0 \qquad f_3(p, T) = 0,$$

wo f_1, f_2, f_3 bekannte Functionen sind. Dann lassen sich die Differen gleichungen stets integriren, weil sie totale sind.

5) Die in den obigen Gleichungen auftretende Constante k, das Verhält der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Druck zu der bei consta Volumen lässt sich durch Anwendung der obigen Formeln auf besondere Ex mente bestimmen. Am einfachsten ist die Berechnung derselben, wen mechanische Wärmeäquivalent und die specifische Wärme c_p bekannt nommen werden. Dann ergiebt sich ja k aus der Formel

$$J(c_p - c_v) = R$$

nämlich

$$k - 1 = \frac{R}{J c_p}.$$

Doch wird diese Formel bisher besser zur Berechnung von J be (s. o. pag. 405).

Eine direkte experimentelle Methode hat RÖNTGEN[1]) angewendet, indem eine in ein Gefäss eingeschlossene grössere Luftmasse plötzlich ausdehnte o comprimirte und die entstehende Temperaturerhöhung maass. Solche plötzl Aenderungen sind angenähert adiabatische, weil während der kurzen Zeit Aenderung die Wärme nicht oder nur in sehr geringem Betrage in die G masse eintreten kann. Je grösser die Gasmasse ist, desto eher ist dabei adiabatische Vorgang erfüllt. RÖNTGEN fand auf diese Weise $k = 1{\cdot}405$.

Die Temperaturerhöhungen, die eine Gasmasse durch adiabatische C pression erhält, sind sehr bedeutend. Aus der Formel

$$T_2 v_2^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}$$

ergiebt sich, bei $k - 1 = 0{\cdot}405$, dass wenn

$\frac{v_1}{v_2}$	gleich	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$	ist
$T_2 - T_1$	gleich	90°	209°	429 C.°	wird.

Auf dieser adiabatischen Compression von Luftmassen beruht auch die st Erwärmung der Luft beim Föhnwind. Derselbe entsteht dadurch, dass grössere Luftmasse rasch von den Gipfeln der Alpen in die Ebene herab Bei dieser Compression entsteht adiabatisch eine Temperaturerhöhung. A die Trockenheit des Föhns ist aus dieser Erklärung abzuleiten.

Die dritte und am meisten benutzte Methode zur Bestimmung von k Gase beruht auf der Ermittelung der Schallgeschwindigkeit in dem Gase. nämlich ρ die Dichtigkeit des Gases und p der Druck, so beweist die Ae dynamik, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellenbewegungen v kleiner Amplitude bestimmt wird durch

$$w = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}.$$

Wäre nun der Zusammenhang zwischen p und ρ hierbei derjenige, den d MARIOTTE'sche Gesetz bei constanter Temperatur ergiebt (da $\rho = \frac{1}{v}$ i

[1]) RÖNTGEN, POGG. Ann. 141, pag. 552. 1870; 148, pag. 580. 1873.

$$\frac{p}{\rho} = const,$$

wäre

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho} = pv = RT.$$

1

$$w = \sqrt{RT}.$$

Aber bei den Schallschwingungen herrscht nicht überall gleiche Temperatur. elmehr wird bei jeder Verdichtung das Gas höhere Temperatur, bei jeder rdünnung das Gas niedere Temperatur bekommen, weil die Schallschwingungen rasch vor sich gehen, dass weder genügend Wärme von aussen zu- oder nach ssen abströmen kann, noch dass die Temperaturdifferenzen in den Verdichtungs- d Verdünnungsstellen sich ausgleichen können. Die Schallbewegungen finden so adiabatisch statt und der Zusammenhang zwischen p und ρ ist, da

$$pv^k = const$$

;

$$\frac{p}{\rho^k} = const,$$

so

$$\frac{dp}{d\rho} = const \cdot k\rho^{k-1} = k\,\frac{p}{\rho}.$$

Mithin ist

$$w = \sqrt{k\,\frac{p}{\rho}} = \sqrt{kpv} = \sqrt{kRT}.$$

Misst man also die Schallgeschwindigkeit w, und kennt man die Constante s MARIOTTE'schen Gesetzes (d. h. die Dichtigkeit des Gases) und die Tempetur, so berechnet sich k aus der Gleichung

$$k = \frac{w^2}{RT}.$$

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen kann man am bequemsten und sehr nau mittelst der Methode der KUNDT'schen Staubfiguren messen und auf iese Weise sind die meisten Werthe von k bestimmt. Luft, Wasserstoff, Stickoff, Sauerstoff haben die gleichen Werthe von k, nämlich ca. 1·41. Andere eiatomige Gase, wie Chlor, Brom, haben den Werth 1·33. Das einatomige uecksilbergas hat den Werth $k = 1·67$, und auch das neu entdeckte Argon ll den Werth $k = 1·67$ haben, woraus nach der kinetischen Gastheorie zu hliessen ist, dass es wie Quecksilber ein einatomiges Molekül besitzt. Alle iese Werthe von k sind nach der zuletzt angegebenen Methode der Schalleschwindigkeit ermittelt worden.

6) Im Vorhergehenden haben wir stets angenommen, dass das Gas umehrbare Processe ausführt. Diese haben uns Eigenschaften des Gases ennen gelehrt, nämlich die Eigenschaft, dass $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ ist. Diese Eigenschaft t unabhängig davon, ob das Gas nun wirklich einen umkehrbaren Process ausihrt. Durch die blosse Möglichkeit eines umkehrbaren Processes ergeben ich aus dem zweiten Hauptsatz hier und in allen folgenden Fällen Beziehungen wischen den Eigenschaften der Körper und diese sind ganz unabhängig davon, b ein solcher umkehrbarer Process nun wirklich ausgeführt wird, oder sogar lavon, ob er überhaupt ausführbar ist — was er streng genommen niemals ist.

Bei den nicht umkehrbaren Processen bleiben also diese so ermittelten eziehungen bestehen. Was sich bei den nicht umkehrbaren Processen ändert,

ist in jedem Falle nur der Betrag der zugeführten Wärme und der Betra geleisteten Arbeit, die nun je nach den Umständen ganz verschieden können. Gültig bleibt auch für jeden nicht umkehrbaren Process, dass

$$\delta Q = dU + \delta W$$

ist, als Ausdruck des Satzes der Erhaltung der Energie. Dagegen ist mehr richtig der Satz, dass

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ist, für einen Kreisprocess. Vielmehr zeigt sich stets, dass, wenn man die lich zugeführten Wärmemengen mit der Temperatur des Systems, bei der aufgenommen hat, dividirt, dass dann für den ganzen Process

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ist. Um nicht umkehrbare Processe zu behandeln, hat man also folgend thun: 1) Man hat diejenigen Eigenschaften des Systems zu benut welche aus den idealen umkehrbaren Processen sich ergeben, und welche, gesagt, unabhängig von dem wirklichen Process sind, und man hat 2) nur ersten stets gültigen Hauptsatz anzuwenden, um entweder bei gegel Arbeit die Wärmemenge, oder bei gegebener Wärmemenge die Arbeit zu rechnen, welche bei dem nicht umkehrbaren Process auftreten. Hat ma die Wärmemengen δQ und die zugehörigen Temperaturen des System stimmt, so wird die Summation $\sum \frac{\delta Q}{T}$, als Probe genommen, immer einen tiven Werth ergeben.

7) Wir wollen zwei Beispiele von nicht umkehrbaren Processen berechner sich beide auf Versuche von Joule beziehen. Der erste bezieht sich darauf, Joule[1]) in einen Recipienten Luft auf den Druck von 22 Atm. brachte diese dann in die Atmosphäre ausströmen liess. Der Recipient befand in einem Calorimeter. Damit die ausströmende Luft ihre Temperatur mög beibehielt, strömte sie zunächst durch ein langes Schlangenrohr, welches in Calorimeter lag. So erfuhr die ganze Luftmasse zugleich mit dem Calori nur eine sehr kleine Abkühlung, welche gemessen wurde. Bezeichnet P Atmosphärendruck, v das Anfangsvolumen des Gases (bei 22 Atm.), V Endvolumen des Gases (bei Atmosphärendruck), so bestand die ganze n umkehrbare Arbeit in diesem Processe darin, dass sich das Gas gegen P gedehnt hat. Dieser Process ist nicht umkehrbar, weil der Druck im Recipi in jedem Moment grösser war, als der Druck der Atmosphäre. Die von Gase geleistete Arbeit ist also kleiner, als sie hätte sein können. Sie be nur, wenn V das Endvolumen, v das Anfangsvolumen ist

$$P(V - v).$$

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + P(V - v).$$

Da die Temperatur des Gases nahezu unverändert bleibt, so ist $U_1 - U$ und daher

$$Q = P(V - v),$$

oder, wenn man Q calorisch misst,

$$JQ = P(V - v),$$

woraus Joule die Zahl J bestimmte.

---

[1]) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, übersetzt von Spengel, pag. 56, siehe pag. 400.

Wenn wir das Gas auf umkehrbarem Wege bei der Temperatur T von seinem sprünglichen Druck p und dem Volumen v auf den Enddruck P und zum ndvolumen V gebracht hätten, so wäre die dazu nöthige Wärmemenge

$$Q' = \int_v^V p\, dv = RT \int_v^V \frac{dv}{v} = RT \log \frac{V}{v}.$$

Die Aenderung der Entropie ist also dabei

$$S_2 - S_1 = R \log \frac{V}{v},$$

ährend bei dem wirklich ausgeführten, nicht umkehrbaren Process

$$\frac{Q}{T} = \frac{P(V-v)}{T} = \frac{PV}{T}\left(1 - \frac{v}{V}\right) = R\left(1 - \frac{v}{V}\right)$$

Da $\left(1 - \frac{v}{V}\right) < \log \frac{V}{v}$ so sieht man, dass

$$\frac{Q}{T} < S_2 - S_1.$$

Bei einem geschlossenen Process, bei dem man das Gas auf umkehrbarem ege auf den Anfangsdruck und das Anfangsvolumen zurückführen würde, re also

$$\int \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T} < 0$$

ie es sein soll.

8) Diese Versuche von JOULE scheinen experimentell zu bestätigen, dass die leichung $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ thatsächlich für die Luft gültig sei, dass die Luft also streng m MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz folgt. Falls Abweichungen von derlben stattfanden, so musste sich bei diesen Versuchen zeigen, dass die blosse olumenveränderung eines Gases bei constanter Temperatur eine grössere Wärmenge in Anspruch nimmt, als sie zur Leistung der äusseren Arbeit erforderlich , oder dass trotz der Zufuhr der zur Leistung der Arbeit erforderlichen Wärmenge doch noch eine Temperaturerniedrigung des Gases eintritt.

Versuche dieser Art haben JOULE und THOMSON[1]) angestellt. Sie liessen en Luftstrom stationär durch ein Rohr strömen, in welchem ein Wattepfropf angebracht war, dass derselbe den Durchgang der Luft verzögerte, dass also r und hinter dem Wattepfropf eine Druckdifferenz vorhanden war, die, wenn e ganze Strömung stationär verlief, ebenfalls stationär war. Bei den einzelnen Versuchen, bei denen hinter dem Wattepfropf der Druck $P = 1$ Atm. herrschte, war vor dem Pfropf der Druck $p = 1{\cdot}43$; $2{\cdot}26$; $8{\cdot}18$ Atm. Es wurde nun thatsächlich beobachtet, dass hinter dem Pfropf die Temperatur der Luft etwas niedriger war, als vor demselben, nämlich in den drei Versuchen um 0·108°; 0·363°; 1·10° C. Da der Vorgang stationär ist, alle Temperaturen constant bleiben, so wird im Ganzen nur diejenige Arbeit geleistet, welche dazu nöthig ist, um die Luft aus dem Zustand vor den Pfropf in den Zustand hinter den Pfropf zu bringen. Die Arbeit, die dazu nöthig ist, um die lebendige Kraft des strömenden Gases zu ändern, da es hinter dem Pfropf eine andere lebendige Kraft als vor demselben hat, ist bei den vorhandenen Geschwindigkeiten so klein, dass sie zu vernachlässigen

1) THOMSON und JOULE, Phil. Trans. 1854, pag. 321; 1862, pag. 579.

ist. Bezeichnen wir das Volumen der Gewichtseinheit des Gases vor dem : mit v, hinter dem Pfropf mit V, so ist also die gesammte (für jede strör Gewichtseinheit) zu leistende Arbeit

$$PV - pv.$$

Vor dem Pfropf möge die Temperatur t, hinter dem Pfropf T herr Ist U_1 die Energie von einem Kilo Gas vor dem Pfropf, U_2 hinter dem F so liefert der erste Hauptsatz die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + PV - pv.$$

Nehmen wir an, dass die Aenderungen von p, v, T alle unendlich seien, so wird diese Gleichung

$$\delta Q = dU + d(pv).$$

Nun ist, wenn wir Druck und Temperatur als unabhängige Variable ne

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p} dp + \frac{\partial U}{\partial T} dT.$$

Da nun die beiden Hauptsätze ergeben

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) = \frac{\partial S}{\partial p},$$

so erhält man durch Bildung der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right]$$

den Ausdruck

$$\frac{\partial U}{\partial p} = - T\frac{\partial v}{\partial T} - p\frac{\partial v}{\partial p}.$$

Ferner ist (s o. pag. 410)

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_p - p\frac{\partial v}{\partial T},$$

so dass wir haben

$$dU = \left(C_p - p\frac{dv}{dT}\right) dT - \left(T\frac{dv}{dT} + p\frac{dv}{dp}\right) dp.$$

Nun ist die Wärmemenge, die unserem System von aussen zugeführt gleich Null, die ganze Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie geleistet es ist

$$dU = - d(pv) = - v\,dp - p\left(\frac{dv}{dp} dp + \frac{dv}{dT} dT\right).$$

Setzt man die rechten Seiten beider Gleichungen einander gleich, so erhä

$$C_p dT - T\frac{dv}{dT} dp = - v\,dp$$

also

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{dv}{dT} - v\right).$$

Falls das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz genau folgen v wäre

$$T\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p} T = v,$$

also

$$\frac{dT}{dp} = 0.$$

Es würde also keine Temperaturänderung bei der Druckänderung dp auftreten. In Wirklichkeit trat bei den Versuchen von JOULE und THOMSON eine solche auf, und diese beweisen daher direkt, dass die Luft und die Kohlensäure, mit denen sie experimentirten, Abweichungen vom MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz, schon bei den Druckintervallen, von denen hier die Rede ist, aufweisen.

Die Temperaturerniedrigung ergab sich experimentell der Druckerniedrigung proportional (bei einer und derselben Temperatur). Es war nämlich bei der Temperatur 17°

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}2502;\ 0{\cdot}2637;\ 0{\cdot}2439;\ 0{\cdot}2881;\ 0{\cdot}2606;\ 0{\cdot}2531;\ 0{\cdot}2568.$$

Bei höheren Temperaturen wurde diese Grösse kleiner und zwar umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, so dass man als Resultat der Versuche schreiben kann

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2}.$$

worin α eine Constante ist, nämlich $\alpha = 0{\cdot}28\ (273)^2$ für Luft, und $\alpha = 1{\cdot}39\ (273)^2$ für Kohlensäure[1]).

Man könnte aus diesem Werth von $\frac{dT}{dp}$ die wirkliche Zustandsgleichung der Gase herleiten, wenn man C_p als constant ansieht. Dann hat man nämlich die Differentialgleichung

$$T\frac{dv}{dT} - v = \frac{C_p \alpha}{T^2},$$

woraus folgt

$$\frac{v}{T} = -\frac{C_p \alpha}{3}\frac{1}{T^3} + const.$$

Wenn für $T = \infty$

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

sein soll, so ergiebt sich

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

wo β eine Constante ist.

Indess ist die Constanz von α ebenso wenig sicher, wie die von C_p, und daher ist diese Zustandsgleichung ohne hervorragenden Werth. Weiter unten werden wir sehen, dass man aus der VAN DER WAALS'schen Formel die JOULE-THOMSON'schen Werthe erhalten kann[2]).

Die Abkühlung, die ein Gas erfährt, wenn es von höherem Druck durch einige Oeffnungen auf niederen Druck übergeführt wird, ist in sehr geistreicher Weise von LINDE[3]) neuerdings benutzt worden, um die Verflüssigung der Luft zu bewirken. Da nach den JOULE'schen Versuchen die Abkühlung pro Atmosphäre Druckunterschied etwa ¼ Grad beträgt, so bringt LINDE zunächst die Luft auf 25 Atm. in einen Recipienten und lässt sie durch ein Drosselventil in einen Raum austreten, in dem Luft von 5 Atm. ist. Dadurch kühlt sich die ausgetretene Luft um etwa 5° ab. Diese abgekühlte Luft lässt er aber sofort continuirlich der neu hinzuströmenden Luft (von 25 Atm.) entgegenströmen, indem er einen

[1]) S. weiter NATANSON, WIED. Ann. 31, pag. 502. 1887.

[2]) S. weiter LEMOINE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 99. 1890. — NATANSON, WIED. Ann. 31, pag. 502. 1887. — SCHILLER, WIED. Ann. 40, pag. 149. 1890.

[3]) Siehe SCHRÖTER, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 39, pag. 1157. 1895.

Gegenstromapparat anwendet, der aus zwei ineinander gelegten Röhren von 100 *m* Länge und 10 bezw. 4 *cm* Durchmesser besteht. Durch die innere strömt die comprimirte Luft zu, durch die äussere strömt die schon abgekühlte expandirte Luft zurück. Dadurch wird bewirkt, dass die neue Luft, wenn sie an den Hahn ankommt, schon um ca. 5° kälter ist, und durch das Ausströmen wieder um 5°, also im Ganzen um 10° abgekühlt wird. So geht der Process also continuirlich weiter und die Luft wird immer weiter abgekühlt, bis sie schliesslich flüssig wird. Es gelingt so, grosse Quantitäten Luft flüssig zu machen und es wird auch eine Vorrichtung angebracht, welche gestattet, in Folge der verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeit, den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen.

II. Feste und flüssige homogene Körper.

9) Die beiden Hauptsätze, angewendet auf das Verhalten von homogenen Körpern, wenn diesen Wärme zugeführt oder entzogen wird, und wenn sie durch Ausdehnung oder Compression Arbeit leisten oder gewinnen, geben wieder Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften der Körper. Diese Beziehungen werden abgeleitet aus der Betrachtung **umkehrbarer** Processe, die man mit den Körpern ausführen **kann**. Sie sind aber unabhängig von dieser Umkehrbarkeit, und gelten allgemein.

Um diese Beziehungen zu finden, nehmen wir zunächst an, dass wir die Gewichtseinheit (1 Kilo) eines homogenen festen oder flüssigen Körpers (Metall, Wasser etc.) haben, dass auf der Oberfläche desselben der Druck p überall senkrecht angreift, und dass der Zustand des Körpers von zwei Variablen, die wir zunächst unbestimmt als x und y bezeichnen wollen, abhängt. Setzen wir, wie oben pag. 439, die Wärmemenge δQ, welche dem Körper zugeführt werden muss, wenn sich x um dx und y um dy ändert,

$$\delta Q = M dx + N dy,$$

so liefern die beiden Hauptsätze die Doppel-Gleichungen

$$M = \frac{U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y},$$

also durch passende Differentiation

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{p}{y}\frac{v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y} \tag{1}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x}\right) \tag{2}$$

und durch Gleichsetzung der rechten Seiten

$$M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right). \tag{3}$$

Nehmen wir speciell an, das x und y zwei von den drei Grössen p, v, T sind, durch welche der Zustand des Körpers bestimmt sei, so haben wir folgende Gleichungen

I. Setzen wir

$$x = T \qquad y = v.$$

Aus

$$\delta Q = M dT + N dv$$

folgt, dass $M = C_v$ ist, wo C_v die specifische Wärme des Körpers bei constantem Druck ist.

Die Gleichung (3) liefert

$$-N = -T\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Es wird also

$$\delta Q = C_v dT + T\frac{dp}{dT}dv. \tag{4}$$

Die ersten beiden Gleichungen liefern übereinstimmend

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \tag{5}$$

II. Setzen wir

$$x = T \qquad y = p,$$

folgt aus

$$\delta Q = M dT + N dp$$

ss $M = C_p$ ist, wo C_p die specifische Wärme bei constantem Druck ist.

Die Gleichung 3 liefert

$$-N = T\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Es wird also

$$\delta Q = C_p dT - T\frac{dv}{dT}. \tag{6}$$

Die ersten beiden Gleichungen ergeben

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{T^2}. \tag{7}$$

III. Setzen wir

$$x = v \qquad y = p,$$

liefert die Gleichung (3)

$$M\frac{\partial T}{\partial p} - N\frac{\partial T}{\partial v} = T, \tag{8}$$

ihrend die beiden ersten Gleichungen liefern

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial v} = 1. \tag{9}$$

Die in diesen 3 Systemen auftretenden 6 Differentialquotienten

$$\frac{\partial v}{\partial T},\ \frac{\partial p}{\partial T},\ \frac{\partial p}{\partial v},\ \frac{\partial T}{\partial v},\ \frac{\partial v}{\partial p},\ \frac{\partial T}{\partial p}$$

nd ausführlicher folgendermaassen zu schreiben.

Da bei der Bildung von $\frac{\partial v}{\partial T}$ die dritte Variable p als constant zu betrachten t, so ist ausführlich

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

enn man durch den angehängten Index bezeichnet, dass die betreffende Grösse ei der Bildung des Differentialquotienten constant erhalten bleibt.

Die 6 Differentialquotienten sind also, ausführlich geschrieben, folgende:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,\ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p,\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v.$$

Da nun immer eine Variable constant bleibt, so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Diese Differentialquotienten haben aber einfache **physikalische Bedeutu**

Die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ist gleich dem Verhältniss der Volumenzunahme d Körpers (bei constantem Druck) zu der Temperaturzunahme, die sie bedin Ist also α der thermische Ausdehnungscoëfficient des Körpers, d. wird gesetzt

$$v = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 [1 + \alpha (T - 273°)],$$

so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v_0 \alpha$$

und v_0 ist das Volumen des Körpers bei $t = 0°$ und dem Druck p. Entsprechen ist die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ gleich dem Verhältniss einer Volumenzunahme zu ein Druckzunahme, die sie bedingt (bei constanter Temperatur). Bezeichnen also mit $\varkappa$ den Compressibilitätscoëfficenten des Körpers, d. h. setzen

$$v = V_0 (1 - \varkappa p),$$

so ist

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - V_0 \varkappa,$$

wo V_0 das Volumen des Körpers bei $p = 1$ Atm. und der beliebigen Temperatur T ist.

Endlich ist die Grösse $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ gleich der Zunahme des Druckes, den d Körper bei constantem Volumen ausübt, wenn die Temperatur um dT steigt. Man kann diese Grösse bis auf eine Constante als den Pressungscoëfficiente des Körpers b bezeichnen. Es ist nämlich

$$p = p_0 (1 + bt),$$

also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p_0 b.$$

Um die Grössen v_0, V_0, p_0 nicht in den Rechnungen immer mitzuführen, wollen wir die drei Grössen α', $\varkappa'$, b' einführen, von denen die ersten beiden den auf die Volumeneinheit des Körpers bezogenen Ausdehnungs- resp. Compressibilitätscoëfficienten bedeuten, während die letztere den auf die Druckeinheit bezogenen Pressungscoëfficienten bedeutet.

Die drei Grössen α', $\varkappa'$, b' stehen aber in einer Beziehung zu einander. Da nämlich allgemein

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

ist, so ist bei constantem Volumen

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp_v + \left(\frac{dv}{dr}\right)_p dT_v$$

also

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

oder

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'}. \tag{10}$$

Tragen wir nun diese Werthe in die Gleichungen 4 und 6 ein, so wird

$$\delta Q = C_v dT + Tb' dv \tag{11}$$
$$\delta Q = C_p dT - Ta' dp, \tag{12}$$

zu wir als dritte Gleichung noch durch Elimination von dT erhalten

$$\delta Q = \frac{T}{C_p - C_v}(b' C_p dv + a' C_v dp). \tag{13}$$

Man ersieht aus dieser Gleichung. dass im obigen Fall III die Grössen M d N in Gleichung 8 und 9 die Bedeutung haben

$$M = \frac{TC_p}{C_p - C_v} b' \qquad N = \frac{TC_v}{C_p - C_v} a'. \tag{14}$$

Wenden wir die Gleichung 12 auf den Fall an, dass der Körper constantes lumen behält, so schreibt sie sich

$$\delta Q_v = C_p dT_v - Ta' dp_v,$$

raus sich ergiebt, da

$$\frac{\delta Q_v}{dT_v} = C_v \text{ und } \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = b'$$

$$C_p - C_v = Ta' b' = T\frac{a'^2}{\varkappa}. \tag{15}$$

Diese Gleichung giebt allgemein die Differenz der specifischen Wärmen für len beliebigen Körper.

In dem Fall eines idealen Gases, das der Gleichung $pv = RT$ genügt, ist

$$a' = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \varkappa = -\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = \frac{RT}{p^2},$$

so

$$C_p - C_v = \frac{Ta'^2}{\varkappa} = R,$$

ie es sein soll (oben pag. 460).

Durch Zuhilfenahme der Gleichung (15) schreibt sich die Gleichung (13) lgendermaassen

$$\delta Q = \frac{C_p}{a'} dv + \frac{C_v}{b'} dp, \tag{16}$$

so ist in Gleichung (14)

$$M = \frac{C_p}{a'} \quad N = \frac{C_v}{b'}. \tag{17}$$

Daher liefert die Gleichung (9), in der M und N die hier ermittelten Werthe aben

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{a'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1, \tag{18}$$

ährend die Gleichung (8) dasselbe ergiebt, wie die Gleichung (15)[1].

10) Aus diesen Betrachtungen ergeben sich also folgende allgemein gültigen leichungen zwischen den thermischen und mechanischen Coëfficienten von eliebigen Körpern.

---

[1]) Weiteres s. PHILIPS, Compt. rend. 86, pag. 1290, 1351. 1878. LEVY, ib. pag. 1391. 178, und eine lange Discussion zwischen LEVY, BOLTZMANN, H. F. WEBER, CLAUSIUS, DE SAINT ENANT. MASSIEU in Compt. rend. 87. 1878. — Ferner DAHLANDER, Ofvers. Vet. Akad. Handigar 1882, No. 4, Beibl. 7, pag. 447. — WARBURG, Compt. rend. des travaux de la Soc. elv. des sc. nat. Bull. 1892, pag. 9.

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'}.$$

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa'}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial b'}{\partial T}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial \alpha'}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\alpha'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1.$$

So wie wir aus der Gleichung (12), indem wir sie auf constantes angewendet haben, den Werth von $C_p - C_v$ ermittelt haben, können wir ihr, indem wir sie auf eine beliebige andere, constant zu erhaltende (anwenden, den Werth der specifischen Wärme des Körpers für dieses con nämlich C_x erhalten. Es ist nämlich dann

$$\delta Q_x = C_p dT_x - T\alpha' dp_x$$

also, da $\frac{\partial Q_x}{dT_x} = C_x$ ist

$$C_p - C_x = T\alpha'\left(\frac{dp}{dT}\right)_x.$$

Ebenso ergiebt sich aus Gleichung (11)

$$C_x - C_v = Tb'\left(\frac{dv}{dT}\right)_x.$$

Die Gleichung (19) lässt sich z. B. anwenden, um die spcifische Wä Wasser zu berechnen, auf welches stets ein Druck von solcher Grösse wird, dass das Wasser sich immer auf dem Gefrierpunkt befindet. Experimente von J. THOMSON gezeigt haben, dass die Gefriertempera Eises sich pro Atmosphäre um 0·0078° erniedrigt, so ist

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = -\frac{10333}{0{\cdot}0078}$$

und daher, da

$$C_x = C_p - T\alpha'\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$$

$$C_x = C_p - 273\,\frac{10333}{0{\cdot}0078}\,0{\cdot}000000061 = 0{\cdot}945,$$

da $\alpha' = -0{\cdot}000000061$ ist.

Für Eis von 0° ist $\alpha' = +0{\cdot}000000166$, also, wenn seine specifische mit K bezeichnet wird

$$K_x = K_p + \frac{10333}{0{\cdot}0078}\cdot 273\cdot 0{\cdot}000000166 = 0{\cdot}631,$$

während $K_p = 0{\cdot}480$ ist.

11) Die drei Gleichungen, die wir abgeleitet haben

$$\delta Q = C_v dT + Tb' dv$$

$$\delta Q = C_p dT - T\alpha' dp$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha'}dv + \frac{C_v}{b'}dp$$

ergeben nun für jede endliche Veränderung des Körpers die zu dies änderung nöthige Wärmemenge, wenn wieder der Weg der Veränderu gegeben ist, d. h. wenn eine Gleichung zwischen zweien der drei Va

T gegeben ist. Man kann so nach der Wärmemenge fragen, die dem Körper constantem Druck oder bei constanter Temperatur u. s. w. zugeführt werden ss, um eine bestimmte Veränderung hervorzubringen.

Man kann aber auch den Körper adiabatisch verändern, dann ändern h zu gleicher Zeit Druck, Temperatur und Volumen. Bezeichnen wir solche ränderungen, weil sich dabei die Entropie S nicht ändert, falls sie umkehrbar d, durch angehängte S, so bestehen die 3 Gleichungen

$$0 = C_v dT_S + Tb' dv_S \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dv}{dT}\right)_S = -\frac{C_v}{Tb'}$$

$$0 = C_p dT_S - Ta' dp_S \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_S = \frac{C_p}{Ta'}$$

$$0 = \frac{C_p}{a'} dv_S + \frac{C_v}{b'} dp_S \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dv}{dp}\right)_S = -\frac{C_v}{C_p}\frac{a'}{b'}.$$

Führt man in diese Gleichungen für $C_p - C_v$ den Werth $Ta'b'$ ein, und denkt, dass $\left(\frac{dv}{dT}\right)_S$ den isentropischen Ausdehnungscoëfficienten a_S, ebenso $\left(\frac{dp}{dT}\right)_S$ den isentropischen Pressungscoëfficienten b_S, und $-\left(\frac{dv}{dp}\right)_S$ den isentropischen Compressibilitätscoëfficienten $\varkappa_S$ bedeuten und setzt man auch hier $\frac{C_p}{C_v} = k$, erhält man die drei Gleichungen

$$a_S = -\frac{a'}{k-1}$$

$$b_S = \frac{b'k}{k-1}$$

$$\varkappa_S = \frac{\varkappa'}{k}.$$

Da k der Sache nach grösser als 1 ist, so haben b_S und $\varkappa_S$ dasselbe Vorichen, wie b' und $\varkappa'$, aber das Vorzeichen von a_S ist entgegensetzt dem von a'. . h., wenn ein Körper einen positiven Ausdehnungscoëfficienten at, so wird bei adiabatischer (plötzlicher) Ausdehnung seine Tempeatur erniedrigt, und wenn ein Körper einen negativen Ausdehnungsoëfficienten hat, so wird bei adiabatischer Ausdehnung seine emperatur erhöht; bei adiabatischer Compression findet im ersten all Erwärmung, im zweiten Abkühlung statt.

Der zweite Fall ist z. B. bei Wasser von 0°, bei Jodsilber, bei Kautschuk rhanden; der erste bei den meisten anderen Körpern.

Experimente über $\left(\frac{dT}{dp}\right)_S$ haben in grossem Maasstabe CREELMANN und ROCKET[1]), ferner BURTON und MARSHALL[2]) angestellt.

12) Diese Temperaturänderung lässt sich auch quantitativ bestimmen. Aus r Gleichung

$$\delta Q = C_p dT - Ta' dp$$

giebt sich, dass im Falle adiabatischer (plötzlicher) Aenderung

$$C_p dT = Ta' dp$$

Nehmen wir also etwa einen drahtförmigen Körper und hängen an diesen ötzlich ein Gewicht G an, welches pro cm^2 der Fläche einen Zug $Z = \frac{G}{q}$

1) CREELMANN und CROCKET, Proc. Roy. Soc. Edinb. 13, pag. 311. 1884—85.

2) BURTON und MARSHALL, Proc. Roy. Soc. 50, pag. 130. 1891.

ausübt (wo q der Querschnitt ist), so ist $dp = -Z$. Die zugehörige Tem erhöhung $dT = \vartheta$ ist dann

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{C_p} Z.$$

Da C_p hier mechanisch gemessen, also $C_p = Jc_p$ ist, wo c_p die gew specifische Wärme ist, so ergiebt sich

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{Jc_p} Z.$$

Diese Formel heisst die THOMSON'sche Formel, da sie von diesem abgeleitet ist. Ist der lineare Ausdehnungscoëfficient des Körpers bezeichnet l_0 diejenige Länge des Körpers, welche das Gewicht 1 h $w = \frac{1}{l}$ das Gewicht der Längeneinheit des Körpers, so ist

$$\alpha' = l_0 \alpha = \frac{\alpha}{w}$$

und die Formel geht über in

$$\vartheta = -\frac{T\alpha}{Jc_p w} Z.$$

Diese Formel wurde zuerst von JOULE[2]) experimentell geprüft. Si qualitativ richtige Resultate, indem z. B. Kautschuk sich entgegengese hielt, wie Metalle, aber sie gab quantitativ nicht vollkommene Resultate. stärker waren die Differenzen, die EDLUND[3]) bei einer erneuten experim Untersuchung fand. Diese Differenzen, aber beruhten darauf, dass die versch in die Formel eingehenden Grössen nicht an demselben Material ge waren. Als HAGA[4]) alle Grössen direkt an demselben Material maass, sich die Formel quantitativ genau richtig. Die Probe darauf besteht dari man alle Grössen ϑ, T, α, c_p, w misst und dann das mechanische äquivalent J daraus berechnet. Ergiebt sich dieses richtig, so ist die bestätigt, und sie bietet dann eben ein neues Mittel, um die Zahl J zu best

HAGA führte Messungen an einem Stahldraht und einem Neusilberdr Die einzelnen von ihm gemessenen Grössen sind folgende:

1) Stahldraht	2) Neusilberdraht
$\vartheta = 0{\cdot}1047$	$\vartheta = 0{\cdot}1405$
$\alpha = 0{\cdot}00001156$	$\alpha = 0{\cdot}00000134$
$T = 273 + 17 = 290$	$T = 273 + 16{\cdot}2 = 289{\cdot}2$
$P = 21{\cdot}715$ *kgr*	$P = 17{\cdot}134$ *kgr*
$w = 0{\cdot}014053$ *kgr*	$w = 0{\cdot}014849$ *kgr*
$c_p = 0{\cdot}1130$	$c_p = 0{\cdot}0962$

Daraus ergiebt sich

$J = 437{\cdot}8$	$J = 428{\cdot}1$

also in guter Uebereinstimmung mit den richtigen Werthen zu J.

13) Die oben entwickelten Formeln (5), (7), (8), (10), (15) gelten n nicht blos für feste und flüssige, sondern auch für gasförmige Körper. Fü Gase liefern sie aber nichts Neues, wohl aber für Gase, die vom idealen abweichen.

[1]) W. THOMSON, Edinb. Trans. 20, pag. 283. 1883.

[2]) JOULE, Phil. Trans. 149, pag. 91. 1859.

[3]) EDLUND, POGG. Ann. 126, pag. 539. 1865.

[4]) HAGA, WIED. Ann. 15, pag. 1. 1882.

Bei idealen Gasen, bei denen $pv = RT$ ist, haben die drei Coëfficienten b', $\varkappa'$ folgende Werthe

$$\alpha' = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$$
$$\varkappa' = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2} = \frac{v}{p}$$
$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T}.$$

In der That ist $b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'}$ [Formel (10)].

Dass $C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{k} = R$ ist (Formel 15), wurde schon oben gezeigt.

Die Gleichung (5) liefert

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial b'}{\partial T} = T\left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)_v^2 = 0. \tag{20}$$

Die Gleichung (7) liefert

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d\alpha'}{dT} = -T\left(\frac{d^2 v}{dT^2}\right)_p = 0. \tag{21}$$

Die Gleichung (18) liefert, da nach (20) C_v von v und nach (21) C_p von p [un]abhängig ist

$$C_p\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{\alpha'}\right) - C_v\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{b'}\right) = 1$$
$$\frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{\partial \alpha'}{\partial p} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{\partial b'}{\partial v} = -1$$
$$\frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{R}{p^2} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{R}{v^2} = 1.$$

Das ist wieder $C_p - C_v = R$.

14) Falls man aber wirkliche Gase untersucht, die vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC-[s]chen Gesetz abweichen, so geben die Gleichungen direkte Anhaltspunkte für [d]ie Aenderungen von C_p mit dem Druck und von C_v mit dem Volumen, voraus-[ge]setzt, dass man die Zustandsgleichung der Gase kennt. Nehmen wir an, dass [d]ie Gase dem VAN DER WAALS'schen Gesetze folgen

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

[s]o lassen sich die drei Coëfficienten direkt, wenn auch zum Theil etwas müh-[sa]m, berechnen.

Der Pressungscoëfficient wird

$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2}.$$

Um die beiden anderen Coëfficienten zu berechnen, müssten wir die cubische [G]leichung auflösen.

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

[u]nd daraus $\frac{dv}{dp}$ und $\frac{dv}{dT}$ bilden.

Leichter bilden sich die Werthe

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{R}\left[p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right]$$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right) = -\frac{1}{\varkappa'} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

wodurch α' und $\varkappa'$ als Functionen von v dargestellt sind.

Die Gleichung

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa'}$$

liefert dann

$$C_p - C_v = \frac{R^2T^2}{\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^2 (v-b)^2} - \frac{2aR^2T}{v^3\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^2}.$$

Nehmen wir zunächst an, dass a sehr klein sei, so dass es vernach werden kann, so erhalten wir

$$(C_p - C_v)_{a=0} = \frac{R^2T^2}{p^2(v-b)^2}$$

und da in diesem Falle $p(v-b) = RT$ ist, erhalten wir wiederum

$$(C_p - C_v)_{a=0} = R,$$

wo aber R jetzt einen etwas anderen Werth hat, als bei einem idealen Nehmen wir nämlich als Volumeinheit des Gases dasjenige, welches 1 Atm. und 273° hat, so ist im Fall eines idealen Gases

$$R \cdot 273 = 1,$$

während in unserem Fall, für $a = 0$, ist.

$$R \cdot 273 = 1 - b.$$

In zweiter Linie nehmen wir $b = 0$ an, dann wird

$$(C_p - C_v)_{b=0} = \frac{R^2T^2}{\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2 v^2} - \frac{2aR^2T}{v^3\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2} = \frac{R^2T}{\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2 v^2}\Big(RT -$$

Da nun jetzt $RT = pv + \frac{a}{v}$, also $RT - \frac{2a}{v} = v\left(p - \frac{a}{v^2}\right)$ ist, s

$$(C_p - C_v)_{b=0} = \frac{R^2T}{v\left(p - \frac{a}{v^2}\right)} = \frac{R^2T}{RT - \frac{2a}{v}} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTv}} = R\Big(1 + \frac{2a}{RT}$$

und wir sehen, dass $C_p - C_v$ nicht constant, sondern von Volumen und peratur abhängig ist.

Zusammenfassend können wir setzen, wenn a und b kleine Werthe l in erster Annäherung

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{2a}{RTv}\right).$$

(Aehnliche Betrachtungen s. bei van der Waals[1]).

Da b' nur von v abhängig ist, so ist [Gleichung (5)]

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{db'}{dT} = T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0,$$

also C_v auch hier von v unabhängig.

[1]) van der Waals, Contimität, pag. 77.

Dagegen ist [Gleichung (7)]

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d\alpha'}{dT} = -T\left(\frac{d^2 v}{dT^2}\right)_p$$

ht gleich 0. Setzen wir (bei constantem T)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial C_p}{\partial v}\frac{dv}{\partial p} \text{ und } \frac{\partial C_v}{\partial p} = \frac{\partial C_v}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial p} = 0$$

benutzen, dass nach Gleichung (22)

$$\frac{\partial C_p}{\partial v} = -\frac{2a}{Tv^2}$$

so ergiebt sich

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{2a}{Tv^2}\varkappa' = \frac{2a}{Tv^2}\,\frac{1}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}}.$$

Numerische Ausführungen dieser Formeln dürften ganz interessante Resul- liefern.

15) Auch der oben angeführte JOULE-THOMSON'sche Versuch (pag. 467) lässt aus der VAN DER WAALS'schen Formel für die Abweichung der Gase vom [MAR]IOTTE'schen Gesetz sogar quantitativ berechnen[1]). Die Grösse $\frac{a}{v^2}$ stellt [näm]lich den durch die inneren Kräfte erzeugten Druck dar. Bei der Aus[dehn]ung eines Gases von v_2 auf v_1 wird also eine potentielle Energie erzeugt.

$$\int_{v_1}^{v_2} \frac{a}{v^2} dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right).$$

Ist nun bei dem JOULE-THOMSON'schen Versuch der Druck vor dem Pfropfen [p_2] und das Volumen v_2, Temperatur T_2, hinter dem Pfropfen p_1, v_1, T_1, so be[steh]en die beiden Gleichungen:

$$p_2 v_2 + \frac{a}{v_2} - bp_2 - \frac{ab}{v_2^2} = RT_2$$

$$p_1 v_1 + \frac{a}{v_1} - bp_1 - \frac{ab}{v_1^2} = RT_1.$$

Die Arbeitsdifferenz $p_2 v_2 - p_1 v_1$, auf die es ankommt, ergiebt sich daraus

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = R(T_2 - T_1) + b(p_2 - p_1) - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1}\right) + ab\left(\frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_1^2}\right).$$

Vernachlässigen wir ab und setzen

$$\frac{1}{v_2} = \frac{p_2}{RT_2} \text{ und } \frac{1}{v_1} = \frac{p_1}{RT_2},$$

[wo]bei wir im letzten Ausdruck T_2 statt T_1 gesetzt haben, so wird

$$p_2 v_2 - p_1 v_1 = -R(T_1 - T_2) + \left(\frac{a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Dies ist die Leistung äusserer Arbeit durch die Ausdehnung. Ausserdem [w]ird noch die potentielle Energie vermehrt um

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = \frac{a}{RT_2}(p_1 - p_2).$$

Durch die Leistung dieser Arbeit kühlt sich das Gas bei v_2 um $T_2 - T_1$ [ge]rade ab. Ist also c_v die specifische Wärme bei constanten Volumen, so ist [di]e abgegebene Wärmemenge

$$c_v(T_1 - T_2).$$

---

1) VAN DER WAALS, l. c., pag. 115.

Also haben wir

$$Jc_v(T_1 - T_2) = -R(T_1 - T_2) + \left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Da nun in erster Annäherung $Jc_v + R = Jc_p$ ist, so wird

$$Jc_p(T_1 - T_2) = \left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Da für Luft in diesen Einheiten $a = 0{\cdot}002312$, $b = 0{\cdot}001970$, $c_p = 0$
ist, so wird

$$T_1 - T_2 = 0{\cdot}265\,(p_1 - p_2),$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}265.$$

In der That fand JOULE bei 17° nahezu denselben Werth für $\frac{dT}{dp}$.
Kohlensäure wäre nach der Rechnung zu erwarten $\frac{\partial T}{\partial p} = 0{\cdot}9$, während J
dafür 1·05 fand, was immerhin auf eine Ungenauigkeit der VAN DER WAALS's
Formel schliessen lässt[1]).

III. Verdampfung von einfachen Flüssigkeiten.

1) Die allgemeinen Gleichungen.

16) Es sei ein System gegeben, welches aus w-Kilo einer Flüssigkeit x-Kilo des Dampfes dieser Flüssigkeit bestehe. Der Dampf sei irgendwo au halb der Flüssigkeit erzeugt worden und möge mit ihr in Berührung geb werden. Dieses System sei auf der Temperatur T gehalten und nehme d ein Volumen v ein. Wir wollen zunächst untersuchen, unter welchen Umstä dieses System im Gleichgewicht ist, d. h. bei welchen Werthen von x w keine Flüssigkeit mehr verdampft, resp. kein Dampf mehr condensirt Der gesammte Druck, unter dem das System (in dem abgegrenzten Volum steht, sei p. Es ist das zugleich der Druck des Dampfes. Wir bezeichnen thermodynamische Potential von einem Kilo Flüssigkeit mit Φ_w. das von e Kilo Dampf mit Φ_x. Sowohl Φ_w wie Φ_x sind Functionen von p und T. thermodynamische Potential des ganzen Systems ist dann

$$\Phi = w\Phi_w + x\Phi_x.$$

Wenn die Flüssigkeitsmenge dx in Dampf übergeht, so ändert sich thermodynamische Potential um $d\Phi$. Es wird nämlich dann

$$\Phi + d\Phi = (w - dx)\Phi_w + (x + dx)\Phi_x,$$

also

$$d\Phi = (\Phi_x - \Phi_w)dx.$$

Da Φ_x und Φ_w beide Functionen des herrschenden Druckes p und herrschenden Temperatur T sind, so kann $\Phi_x - \Phi_w \gtreqless 0$ sein. Da aber jeder möglichen Veränderung Φ nur abnehmen darf, also $d\Phi$ negativ sein m so ergiebt sich folgendes:

1) Ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, so muss dx negativ sein, d. h. es kann dann n Flüssigkeit verdampfen, sondern umgekehrt, es muss sich Dampf condensi

2) Ist $\Phi_x - \Phi_w < 0$, so muss dx positiv sein. In diesem Fall muss a Flüssigkeit verdampfen.

---

[1]) S. darüber auch BOUTY, J. de phys. (2) 8, pag. 20. 1889; SCHILLER, WIED. Ann. pag. 149. 1890.

3) Ist $\Phi_x - \Phi_w = 0$, so kann dx positiv oder negativ sein, ohne dass Φ sich ändert. Dann ist also ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampf und Flüssigkeit vorhanden.

Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ ist ausführlicher geschrieben

$$\Phi_x(pT) - \Phi_w(pT) = 0$$

oder

$$p = f(T),$$

d. h. im Gleichgewichtszustand des Systems ist der Druck p nur eine Function von T. Diesen Druck nennt man den Druck des gesättigten Dampfes. Wir bezeichnen ihn zum Unterschied von Drucken überhitzter Dämpfe mit P. Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ giebt also die Dampfspannungscurve der betreffenden Flüssigkeit an. Stellt man die Werthe von $\Phi_x - \Phi_w$ für alle Werthe von p und T als Punkte einer Ebene dar, bezogen auf die Coordinatenaxen der p als Ordinaten, und der T als Abscissen, so trennt die Curve $\Phi_x - \Phi_w = 0$ die ganze Ebene in zwei Theile. In dem einen Theil ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, in dem anderen $\Phi_x - \Phi_w < 0$. Gehen wir von einem Punkte der Grenzcurve aus nach oben, so kommen wir zu einem Punkte, welcher dasselbe T aber grösseres p, etwa $p + dp$ hat. Für diesen ist also, wenn wir die auf die Grenzcurve bezogenen Grössen durch einen Strich darüber charakterisiren:

$$\Phi_x - \Phi_w = \Phi_x(p + dp, T) - \Phi_w(p + dp, T) = \overline{\Phi_x} - \overline{\Phi_w} + dp\left(\frac{\partial \overline{\Phi_x}}{\partial p} - \frac{\partial \overline{\Phi_w}}{\partial p}\right)$$
$$= \left(\frac{\partial \overline{\Phi_x}}{\partial p} - \frac{\partial \overline{\Phi_w}}{\partial p}\right) dp.$$

Nun ist (nach pag. 447) $\frac{\partial \overline{\Phi_x}}{\partial p} = s$, $\frac{\partial \overline{\Phi_w}}{\partial p} = \sigma$, wenn wir unter s das Volumen von 1 Kilo gesättigtem Dampf, unter σ das Volumen von 1 Kilo Flüssigkeit verstehen. Man bezeichnet s als das specifische Volumen des Dampfes, σ als das specifische Volumen der Flüssigkeit. Da $s - \sigma$ positiv ist, so ist also oberhalb der Grenzcurve $\Phi_x - \Phi_w$ positiv, unterhalb negativ. D. h. oberhalb kann nur Dampf sich condensiren, unterhalb nur Flüssigkeit verdampfen. Gehen wir ebenso von einem Punkte der Grenzcurve aus nach rechts, so bleibt p constant, aber aus T wird $T + dT$. Der dort vorhandene Werth von $\Phi_x - \Phi_w$ ist also:

$$\Phi_x - \Phi_w = \overline{\Phi_x} - \overline{\Phi_w} + \left[\frac{\partial \overline{\Phi_x}}{\partial T} - \left(\frac{\partial \overline{\Phi_w}}{\partial T}\right)\right] dT.$$

Da nun $\frac{\partial \overline{\Phi_x}}{\partial T} = -S_x$, $\frac{\partial \overline{\Phi_w}}{\partial T} = -S_w$ ist (pag. 447), wo S_x und S_w die Entropien von 1 Kilo Dampf und 1 Kilo Flüssigkeit sind, so ist rechts von der Curve

$$\Phi_x - \Phi_w = -dT(S_x - S_w).$$

$S_x - S_w$ ist aber die Zunahme der Entropie beim Uebergang von 1 Kilo Flüssigkeit in Dampfform. Bezeichnen wir die zu diesem Uebergang nöthige zuzuführende Wärme mit ρ, so ist ρ die Verdampfungswärme der Substanz (bei dem betreffenden T resp. P) und nach dem zweiten Hauptsatz ist

$$S_x - S_w = \frac{\rho}{T},$$

so ist rechts

$$\Phi_x - \Phi_w = -\frac{\rho}{T} dT.$$

Da ρ positiv ist, ist also rechts $\Phi_x - \Phi_w < 0$, links grösser als Null, u jede Veränderung, die rechts möglich ist, besteht in Condensation. Gehen w auf der Grenzcurve selbst weiter um dP und dT, so ist

$$\Phi_x - \Phi_w = 0,$$

also

$$\left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_w}{\partial p}\right) dP + \left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_w}{\partial T}\right) dT = 0.$$

oder

$$(s - \sigma)\, dP - \frac{\rho}{T} dT = 0,$$

also

$$\rho = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}.$$

Wir haben in dieser Gleichung einen Zusammenhang zwischen der V dampfungswärme der Substanz, und den Grössen s, σ, $\frac{dP}{dT}$. Dieselbe Gleichu lässt sich natürlich auch aus den CLAUSIUS'schen Formeln ableiten.

17) Zu dem Zweck betrachten wir ein System, welches aus 1 Kilo der gan Substanz besteht, von welcher x-Kilo dampfförmig, also $1 - x$ Kilo flüssig sei Wir nehmen als Resultat der obigen Entwickelung an, dass der Druck P gesättigten Dampfes nur abhängig von der Temperatur, also insbesondere abhängig von dem Volumen ist. Es sei die Substanz in einen Raum gebra dessen Volumen verändert werden kann. Dann ist auch x veränderlich. T u x seien die beiden unabhängigen Variablen. Setzen wir dann die zugefüh Wärmemenge δQ wieder

$$\delta Q = M dT + N dx,$$

so bedeutet $M = \frac{\delta Q_x}{dT}$ die specifische Wärme der Substanz bei constant haltener Dampfmenge. Es ist also, um diese specifische Wärme einzuführ nöthig, die Temperatur des Systems zwar um dT zu erhöhen, zugleich a dafür zu sorgen — durch Veränderung des Volumens — dass x dabei const bleibt. Da sich diese specifische Wärme des Systems aus denen der Besta theile zusammensetzt, so schreiben wir:

$$M = (1 - x) C_x + x H_x,$$

wo C_x die specifische Wärme der Flüssigkeit, und H_x die des Dampfes — b constantem x — ist. Es wird dann

$$M = x(H_x - C_x) + C_x.$$

Die andere Grösse N ist diejenige Wärmemenge, welche man bei constant Temperatur dem System zuführen muss, um die Menge $dx = 1$ Kilo Flüssigk in Dampf zu verwandeln. Es ist also $N = \rho$, wo ρ die Verdampfungswärm der Flüssigkeit ist. Das Volumen des ganzen Systems bestimmt sich, wenn wi mit s das specifische Volumen des Dampfes, mit σ das der Flüssigkeit be zeichnen, zu

$$v = (1 - x)\sigma + xs = x(s - \sigma) + \sigma.$$

Die beiden Doppelgleichungen aus den beiden Hauptsätzen lauten nun

$$M = \frac{\partial U}{\partial T} + P\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial x} + P\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}.$$

Daraus folgt, durch Elimination von U, resp. S,

$$\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{N}{T}$$

der durch Eintragung der Werthe

$$\frac{d\rho}{dT} - H_x + C_x = (s - \sigma)\frac{dP}{dT}$$

$$\frac{d\rho}{dT} - H_x + C_x = \frac{\rho}{T}.$$

Durch Combination der beiden Gleichungen folgt dann

$$\rho = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT},$$

eselbe Gleichung, die wir schon oben gefunden hatten.

Sind s, σ, $\frac{dP}{dT}$ experimentell bekannt, so ergiebt sich aus dieser Gleichung Sie ist aber von CLAUSIUS zuerst dazu benutzt worden, um umgekehrt aus n von REGNAULT gegebenen Werthen von ρ und $\frac{dP}{dT}$ und aus den bekannten rthen von σ und T vielmehr s, das specifische Volumen des gesättigten Dampfes berechnen. Es hat sich dabei gezeigt, dass man auf den gesättigten Dampf ht das GAY-LUSSAC'sche Gesetz anwenden darf. Würde dieses gelten, so würde

$$\frac{Ps}{T} = const$$

in. In Wirklichkeit weichen die Werthe von s wesentlich davon ab. Die aus r Formel berechneten Werthe von s sind dann experimentell mehrfach betigt worden, zuerst von FAIRBAIRN und TATE[1]), zuletzt von G. BAUER[2]) (s. rüber den Artikel »Dämpfe«).

18) Aus der ersten oder zweiten der obigen Gleichungen lässt sich dann r Werth von Hx entnehmen. Die darin vorkommende Grösse C_α ist etwas weichend von der gewöhnlichen specifischen Wärme der Flüssigkeit (bei nstantem Druck). Nach der pag. 474 angegebenen Formel ist nämlich

$$C_x = C_p - T\alpha' \frac{dP}{dT},$$

o α' der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit ist. Durch Eintragung der hlenwerthe sieht man, dass C_x durch C_p ersetzt werden kann. Unbekannt leibt noch H_x. Da REGNAULT die Gesammtwärme λ einer Flüssigkeit messen hat, d. i. diejenige Wärmemenge, welche man der Flüssigkeit zuführen us, um sie von ihrem Gefrierpunkt a an bis zur Temperatur T zu erwärmen d dort in Dampf zu verwandeln, und da danach

$$\lambda = \rho + \int_a^T C_p dT$$

t, so ist

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\rho}{dT} + C_p$$

nd die obige Gleichung liefert

$$Hx = \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\rho}{T}.$$

1) FAIRBAIRN und TATE, Phil. mag. (4) 21, pag. 230. 1860.

2) G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

Die Grösse H_x oder besser $h = \frac{H_x}{J}$ bezeichnet man nach dem Vorga[illegible] von CLAUSIUS speciell als die specifische Wärme des gesättigten Dampfes. Bei einer Berechnung von H_x aus den von REGNAULT gemessenen Werthen von λ und ρ ergab sich nun zuerst CLAUSIUS die überraschende Thatsache, dass H_x für die meisten Flüssigkeiten und Temperaturen negativ ausfiel.

Es ergab sich z. B. bei Wasser die Grösse $h = \frac{H_x}{J}$, wo J das mecha-nische Wärmeäquivalent ist, folgendermaassen:

$t =$	0°	40°	100°	160°	200°
$h =$	− 1·908	− 1·538	− 1·130	− 0·832	− 0·672

Ebenso war bei Schwefelkohlenstoff

$t =$	0°	40°	100°	150°
$h =$	− 0·183	− 0·160	− 0·140	− 0·132

Bei Chloroform war

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·1079	− 0·0153

Bei Chlorkohlenstoff

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·0442	− 0·0066

Bei Aceton

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·1482	− 0·0515

Nur bei Aether ergaben sich für h positive Zahlen, nämlich

$t =$	0°	40°	80°	120°
$h =$	+ 0·106	+ 0·126	+ 0·144	+ 0·160

Die negativen Werthe für die specifische Wärme des gesättigten Dampfes haben folgende Bedeutung. Wenn die Temperatur wächst, so wächst der Druck P des gesättigten Dampfes, und das specifische Volumen s nimmt ab. Wenn man also umgekehrt gesättigten Dampf auf kleineres Volumen zusammendrückt, aber dabei soviel Wärme zuführt oder fortnimmt, dass er gerade gesättigt bleibt, so steigt die Temperatur des Dampfes. Da nun h negativ ist, so heisst das, dass man dem Dampf Wärme entziehen, nicht zuführen muss. Wenn man umgekehrt den Dampf sich ausdehnen lässt, so muss man ihm Wärme zuführen, damit er gesättigt bleibt, und dabei sinkt seine Temperatur, so dass h wieder negativ ist. Dieses merkwürdige Resultat forderte zur experimentellen Bestätigung auf. Dieselbe wurde auf einfache Weise von HIRN[1]) gegeben. Wenn man gesättigten Dampf auf ein kleineres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zu entziehen, so muss der Dampf überhitzt werden, er kann nicht gesättigt bleiben; und wenn man ihn auf grösseres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zuzuführen, so muss sich der Dampf theilweise flüssig niederschlagen. HIRN brachte daher gesättigten Wasserdampf von hohem Druck in ein cylinderförmiges Gefäss, dessen

[1]) HIRN, Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse, pag. 137. 18 .

iden mit Glasplatten verschlossen waren, und liess den Dampf plötzlich durch ffnen eines Hahnes ein grösseres Volumen annehmen. Es zeigte sich in der at, dass dann in dem Cylinder Nebelbildung entstand, d. h. dass sich der ampf dabei zum Theil flüssig niederschlug.

Da Aether nach den obigen Zahlen ein positives h besitzt, so durfte bei etherdampf eine solche Nebelbildung nicht eintreten, wenn man das Volumen rgrösserte, sondern umgekehrt, wenn man, etwa durch einen Stempel, das olumen verkleinerte. Das war in der That bei Versuchen, die Hirn[1]) darüber stellte, der Fall. Ebendasselbe fand Cazin[2]) bei seinen Versuchen.

Da ferner nach den obigen Zahlen h mit wachsender Temperatur negative 'erthe giebt, die absolut genommen, immer kleiner werden, so ergiebt sich, ss bei allen Substanzen es eine gewisse Temperatur geben muss, bei der h eich Null wird. Oberhalb dieser Temperatur würde dann h überall positive 'erthe annehmen. Diese Temperatur, die man die Grenztemperatur nennen nn, liegt bei den meisten Flüssigkeiten ziemlich hoch. Sie lässt sich aus r Formel

$$\frac{d\rho}{dT} + C_x - H_x = \frac{\rho}{T}$$

rechnen, wenn man alle Grössen calorisch gemessen denkt und sie dann mit c, h bezeichnet, und wenn man dann $h = 0$ setzt

$$\frac{dr}{dT} + c = \frac{r}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{d\lambda}{dT} = \frac{r}{T}.$$

Trägt man für λ und r die Regnault'schen Werthe ein, so ergiebt sich, dass ie Grenztemperatur wäre, bei

Wasser	520°	Chlorkohlenstoff . . .	125°
Alkohol	135°	Chloroform	127°
Benzol	112°	Aether	— 116°.

Der tiefe Werth für diese Grenztemperatur bei Aether erklärt, warum bei wöhnlichen Temperaturen h dabei positiv ist.

Es muss also z. B. Chloroform unter 127° sich wie Wasser verhalten, d. h. dem Hirn'schen Apparat bei der Ausdehnung Nebelbildung zeigen, und r 127° muss es sich wie Aether verhalten, d. h. bei der Compression Nebeldung zeigen. Das ist in der That von Cazin (l. c.) experimentell gezeigt den.

19) Nachdem so die Beziehungen zwischen den Grössen ρ, C_x, H_x, s, σ erelt sind, kann man jetzt wieder die für alle Processe, umkehrbare und nicht ehrbare, giltige Gleichung bilden

$$\delta Q = M dT + N dx,$$

che nun ergiebt

$$J\delta Q = \rho dx + [x(H_x - C_x) + C_x] dT$$

r wenn man setzt $\rho = Jr$, $H_x = Jh$, $C_x = Jc$

$$\delta Q = r dx + [x(h - c) + c] dT.$$

Diese Gleichung kann man nun wieder auf sehr verschiedene Processe annden, je nach den Beziehungen, die man zwischen x und T, oder auch ischen v und T u. s. w. annimmt. Einige Hauptfälle sind folgende:

a) Die Dampfmenge soll isotherm bei der Temperatur T von x_1 auf x_2 rgrössert werden. Die dazu nöthige Wärmemenge ist

$$Q = r(x_2 - x_1).$$

---

1) Hirn, Cosmos 1863.

2) Cazin, Ann. chim. phys. (4) 14. 1868.

Die dabei geleistete Arbeit ist, da allgemein

$$W = \int p\,dv$$

ist, hier, wo p constant $= P$ und $v = x\,(s - \sigma) + \sigma$, also $dv = dx\,(s -$

$$W = P\,(s - \sigma)\,(x_2 - x_1).$$

b) Bei constant erhaltener Dampfmenge ($x = m$) soll die Temp von T_1 bis T_2 erhöht werden.

Die nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus

$$dQ = [m\,(h - c) + c]\,dT$$

durch Integration. Da c nahezu constant und da $h - c = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$ ist, so

$$Q = m(r_2 - r_1) - m\int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T}\,dT + c(T_2 - T_1).$$

Die äussere Arbeit, die dabei geleistet wird, ist

$$W = \int_{T_1}^{T_2} P\,dv = + \Big[Pv\Big]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} v\,\frac{dP}{dT}\,dT$$

$$W = + \Big[Pv\Big]_{T_1}^{T_2} - m\int_{T_1}^{T_2} (s - \sigma)\,\frac{dP}{dT}\,dT - \sigma\int_{T_1}^{T_2} \frac{dP}{dT}\,dT.$$

Da $(s - \sigma)\,\frac{dP}{dT} = \frac{Jr}{T}$ ist, so wird

$$W = P_2 v_2 - P_1 v_1 - \sigma(P_2 - P_1) - mJ\int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T}\,dT.$$

c) Adiabatische Veränderung des Systems. Dabei ändern zu gleicher Zeit x und T und die davon abhängigen Grössen nach bestim Gesetz. Dieses Gesetz soll gesucht werden. Die Gleichung

$$\delta Q = r\,dx + [x\,(h - c) + c]\,dT$$

lässt sich, wenn man für $h - c$ den Werth $\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$ einführt, folgenderma schreiben

$$\delta Q = T\,d\left(\frac{xr}{T}\right) + c\,dT.$$

Daraus ergiebt sich nebenbei einfach der Werth der Entropie un Systems, da

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = d\left(\frac{xr}{T}\right) + c\,\frac{dT}{T}$$

ist, also

$$S = S_0 + \frac{xr}{T} + c\log T.$$

Bei adiabatischer Veränderung ist $\delta Q = 0$ und der gesuchte Zusan hang zwischen x und T ist also

$$\frac{xr}{T} + c\log T = const,$$

oder

$$\frac{x_2 r_2}{T_2} + c\log T_2 = \frac{x_1 r_1}{T_1} + c\log T_1.$$

Die bei adiabatischer Veränderung geleistete Arbeit ist, da hierbei

$$Pdv = d[Px(s-\sigma)] - \frac{Jxr}{T}dT = d[Px(s-\sigma) - Jxr) - cdT$$

ist

$$W = x_2[P_2(s-\sigma)_2 - Jr_2] - x_1[P_1(s-\sigma)_1 - Jr_1] - c(T_2 - T_1).$$

HERTZ hat eine interessante graphische Darstellung für die adiabatische Ausdehnung und Temperatur feuchter Luft gegeben, die sich für die Meteorologie sehr fruchtbar erwiesen hat[1]).

Wenn man für den Druck des gesättigten Dampfes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur eine der vielen Interpolationsformeln — siehe den Aufsatz »Dämpfe« — einführt, so kann man natürlich für alle in Betracht kommenden Grössen explicite Ausdrücke aufstellen. S. darüber besonders ZEUNER, Technische Thermodynamik II[2]).

20) Man kann natürlich diese Gleichungen auch auf nicht umkehrbare Processe anwenden, da sie nur den ersten Hauptsatz darstellen.

Ein Beispiel einer solchen Anwendung auf nicht umkehrbare Processe ist von HERTZ[3]) gegeben worden. Es sei eine Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, gegeben, deren gewöhnliche specifische Wärme C sei. Sie habe die Temperatur T und werde durch Zufuhr von Wärme Q auf die Temperatur T_1 gebracht, wobei ihre Ausdehnung vernachlässigt werde. Dann ist, wenn 1 Kilo vorhanden ist

$$Q = C(T_1 - T).$$

Bei der Temperatur T_1 möge nun die Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden — ohne äussere Arbeit — also auf nicht umkehrbarem Wege. Die Verdampfungswärme in diesem Falle (die innere Verdampfungswärme) sei r_i'. Es ist r_i' gleich der gewöhnlichen Verdampfungswärme r abzüglich der gewöhnlich geleisteten äusseren Arbeit. Die zu dieser Verdampfung nothwendige Wärme ist also

$$Q_1 = r_i'.$$

Der Dampf werde nun abgekühlt bis zur Temperatur T — bei constantem Volumen — also ohne äussere Arbeit. Ist c_v die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen, so gewinnt man dadurch die Wärme

$$Q_2 = c_v(T_1 - T).$$

Endlich möge der Dampf bei dieser Temperatur sich wieder ohne innere Arbeit, also nicht umkehrbar, ganz niederschlagen. Die dabei gewonnene Wärme ist

$$Q_3 = r_i.$$

Da bei diesem Kreisprocess äussere Arbeit nicht geleistet und verbraucht ist, so muss die gesammte Wärme gleich Null sein, also

$$Q + Q_1 - Q_2 - Q_3 = 0$$

oder

$$r_i' - r_i + (C - c_v)(T_1 - T) = 0$$

also

$$r_i' - r_i = -(C - c_v)(T_1 - T).$$

---

[1]) HERTZ, Meteorologische Zeitschrift 1884, pag. 421.

[2]) Weiteres G. SCHMIDT, Wien. Ber. (2) 86, Juli 1882. Die Arbeiten von PUSCHE in Wiener Ber. 75. 77. 89. 98.

[3]) HERTZ, WIED. Ann. 17, pag. 177. 1882; KOLACZEK, WIED. Ann. 15, pag. 38 1882; 29, pag. 347, 1886.

Daraus folgt, wenn wir C und c_v als constant betrachten

$$r_i' = A - (C - c_v)\, T,$$
$$r_i = A - (C - c_v)\, T$$

wo A eine Constante ist. Wir haben also für eine beliebige Temperatur T

$$r_i = A - (C - c_v)\, T.$$

Nun ist die gewöhnliche Verdampfungswärme

$$Jr = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}.$$

Die bei dieser Verdampfung geleistete Arbeit ist (in Calorieen) $\frac{P(s-\sigma)}{J}$, also ist die innere Verdampfungswärme

$$r_i = r - \frac{P(s-\sigma)}{J} = \frac{(s-\sigma)}{J}\left(T\frac{dP}{dP} - P\right).$$

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für r_i erhalten wir

$$(s-\sigma)\left(T\frac{dP}{dT} - P\right) = A - J(C - c_v)\, T.$$

Nehmen wir jetzt an, dass die Temperaturen, um die es sich handelt, so niedrige seien, dass der gesättigte Dampf sehr dünn ist, so dass also s sehr gross ist, so können wir erstens σ vernachlässigen und können dann auf diesen Dampf das Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz anwenden, also setzen

$$sP = RT \text{ oder } s = \frac{RT}{P}.$$

Dann wird obige Gleichung

$$RT^2\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} - RT = A - J(C - c_v)\, T,$$

oder

$$\frac{d}{dT}(log\, P) = \frac{A}{RT^2} + \frac{(R - JC + Jc)}{RT}.$$

Dann ergiebt sich durch Integration

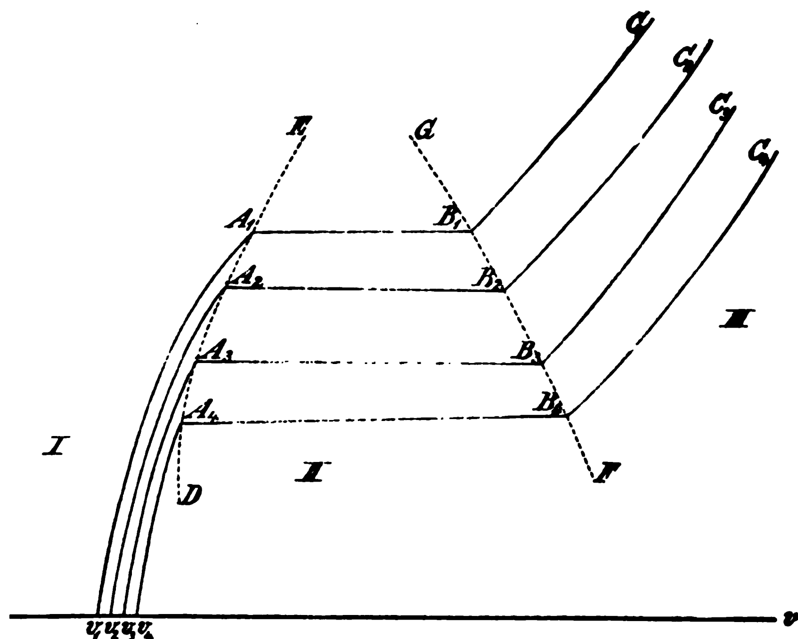
$$P = KT^{1-\frac{JC - Jc_v}{R}} e^{-\frac{k}{T}},$$

wo K und k Integrationsconstanten sind. Hertz hat aus dieser Formel den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes für niedere Temperaturen berechnet.

2) Thermische Curve beim Verdampfen einer Flüssigkeit.

21) Die Eigenschaften der Dämpfe treten übersichtlich hervor, wenn man sich nicht auf das Verhalten der gesättigten Dämpfe allein beschränkt, sondern dieses im Zusammenhang mit dem Verhalten der Flüssigkeiten und der überhitzten Dämpfe studirt. Zu diesem Zwecke nehmen wir in Fig. 563 als Abscissenaxe das Volumen unseres Systems, als Ordinatenaxe die Temperatur. Wir wollen eine Curve gleichen Druckes zeichnen. Wir nehmen an, dass unsere Flüssigkeit in einem Cylinder mit beweglichem Stempel enthalten sei und dass der Stempel mit einem constanten Druck P_1 auf der Flüssigkeit lastet. Zunächst sei die Temperatur eine beliebig tiefe. Die Flüssigkeit ist dann allein im Gefäss und sie nimmt ein Volumen Ov_1 ein. Führen wir Wärme zu und erhöhen wir dadurch die Temperatur, so dehnt sich die Flüssigkeit etwas aus, aber es erscheint noch kein Dampf, so lange die Temperatur nicht so hoch geworden ist, dass P_1 gleich dem Druck des gesättigten Dampfes für diese Temperatur geworden ist. Die Flüssigkeit dehnt sich auf der Linie $v_1 A_1$ aus. Sobald die Temperatur so hoch geworden ist, T_1, dass der

les gesättigten Dampfes der Flüssigkeit dabei gerade gleich P_1 geworden innt die Flüssigkeit zu verdampfen. Das Volumen wird grösser, aber peratur bleibt constant T_1. Die Grade $A_1 B_1$ stellt diesen Verdampfungs-dar. Wenn die Flüssigkeit bei dieser Temperatur T_1 und dem Druck P_1 ganz verdampft ist, bei B_1, und wenn man weiter Wärme zuführt, so · Dampf überhitzt, seine Temperatur steigt jetzt, während sein Druck



(Ph. 563.)

gleich P_1 bleibt, und sein Volumen nimmt zu. Wenn der Dampf stark t ist, seine Temperatur hoch geworden ist, so findet diese Volumen- und aturänderung angenähert nach dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz

$$P_1 v = RT$$

e Curve $B_1 C_1$ geht also in eine Gerade über. Machen wir einen zweiten n Process durch, bei dem nur der Druck P_2 ein kleinerer ist als vorher, lten wir Anfangs ein grösseres Volumen Ov_2, die Punkte A_2 und B_2 efer, und wir erhalten als Druckcurve die Curve $v_2 A_2 B_2 C_2$ u. s. w. In ır sind vier solche Curven constanten Druckes gezeichnet. Die Punkte A_3, A_4 einerseits, in denen die Druckcurven Knicke haben, und die $B_1 B_2 B_3 B_4$ andererseits wollen wir je mit einander verbinden: Wir er-lann zwei neue Curven DE und FG. Wir nennen die Curve DE die Grenzcurve, die Curve FG die rechte Grenzcurve. Die beiden rven theilen die ganze Ebene in drei Theile ein. Links von der linken rve ist das Gebiet I, in welchem nur Flüssigkeit ohne Dampf vorhanden Gebiet der Flüssigkeit. Rechts von der rechten Grenzcurve ist nur ter Dampf ohne Flüssigkeit, das Gebiet III ist also das Gebiet der tzten Dämpfe. Das mittlere Gebiet II enthält diejenigen Zustände, bei sowohl Flüssigkeit wie ihr gesättigter Dampf vorhanden ist, es ist das npfungsgebiet oder auch Condensationsgebiet.

Auf der linken Grenzcurve beginnt die Flüssigkeit gerade zu verdamp auf ihr ist also noch kein Tröpfchen Dampf vorhanden. Folglich ist Gleichung, wenn wieder x die Dampfmenge bedeutet:

$$x = 0.$$

Auf der rechten Grenzcurve ist alle Flüssigkeit gerade in gesättigten Da übergegangen, ihre Gleichung ist also

$$x = 1.$$

Die beiden Grenzcurven sind also specielle Fälle der Curven const Dampfmenge.

Erhitzen wir unsere Flüssigkeit so, dass sie sich längs der linken Grenzc DE ausdehnt, so haben wir in der allgemeinen Gleichung

$$\delta Q = r\,dx + [x(h - c) + c]\,dT$$

einzusetzen $x = 0$ und $dx = 0$, also wird

$$\delta Q_{\text{linke Grenzcurve}} = c\,dT.$$

Erhitzen wir umgekehrt unseren gesättigten Dampf so, dass er auf rechten Grenzcurve sich verändert, so ist

$$x = 1 \quad \text{und} \quad dx = 0,$$

also ist dort

$$\delta Q_{\text{rechte Grenzcurve}} = h\,dT.$$

Daraus folgt, dass c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, wenn sich auf der linken, h die des gesättigten Dampfes ist, wenn er sich auf rechten Grenzcurve verändert.

22) Von hervorragender Wichtigkeit ist, dass die beiden Grenzcurven in einander übergehen, so dass das Gebiet II nach oben begrenzt ist. geht das aus den Versuchen von ANDREWS über den kritischen Zustand Flüssigkeiten hervor, die im Artikel »Dämpfe« ausführlich besprochen wer Nach diesen Versuchen ist es oberhalb der kritischen Temperatur nicht mögl einen Dampf zu condensiren, folglich kann das Gebiet II nicht über di Temperatur hinausreichen. Ist ϑ die kritische Temperatur einer Flüssigkeit ziehen wir eine der Abscissenaxe parallele Gerade in der Höhe ϑ, so mü also an dieser Geraden die beiden Grenzcurven zusammenlaufen, die Ge bildet dort eine Tangente an der Curve $DEGF$. Das Volumen, welches Flüssigkeit (immer die Gewichtseinheit vorausgesetzt) an diesem Berühru punkte hat, heisst das kritische Volumen, der Druck des gesättigten Dam an dieser Stelle heisst der kritische Druck.

23) Die Eigenschaften der gasförmig-flüssigen Substanzen, die zur Exist eines kritischen Zustandes führen, sind zuerst von VAN DER WAALS[1]) zusamme hängend behandelt worden. Sie lassen sich durch die von ihm aufgeste Zustandsgleichung der Gase zusammenfassen. Es sind in der Folge an d ursprünglichen VAN DER WAALS'schen Gleichung eine Reihe von Veränderun vorgenommen worden, da thatsächlich nicht alle späteren experimentellen D durch die VAN DER WAALS'sche Formel sich ganz genügend darstellen lass Ueber diese wirklichen oder scheinbaren Verbesserungen der Zustandsgleich s. den Aufsatz »Dämpfe«. Hier handelt es sich wesentlich darum, diejeni Schlüsse aus der Zustandsgleichung zu ziehen, welche die mechanische Wär theorie an die Hand giebt, und bei diesen kommt es mehr auf die Form,

---

[1]) VAN DER WAALS, Ueber die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zust Uebersetzt von ROTH, Leipzig 1881.

f die Werthe und Zahl der Constanten an. Es soll daher zunächst die VAN R WAALS'sche Formel zu Grunde gelegt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

welcher b die Bedeutung hat, dass es die Summe der Molekülvolumina des ases darstellt, während a ein Maass für die Anziehung der Moleküle bietet. owohl a als b sind in dieser Formel als absolute Constanten aufzufassen, hrend neuere Untersuchungen wahrscheinlich machen, dass beide Grössen ch von der Temperatur und wahrscheinlich auch vom Druck resp. Volumen ängen.

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$v^3 - v^2\left(\frac{RT}{p} + b\right) + \frac{a}{p}\,v - \frac{ab}{p} = 0,$$

sieht man, dass zu jedem Werth von p und T drei Werthe von v gehören. e Werthe sind entweder alle drei reell, oder es ist nur einer reell. Diejenigen rthe von p und T, für welche die Gleichung nur eine reelle Wurzel hat, entechen einem Zustand der Substanz, bei welchem sie oberhalb der kritischen mperatur liegt, bei welchem also die Substanz durchaus gasförmig ist. Bei jenigen Werthen von p und T, für welche es drei reelle Werthe von v giebt, pricht der kleinste Werth von v dem flüssigen Zustand der Substanz, der te dem gasförmigen, der mittlere entspricht einem labilen Gleichgewichtsand, der im Allgemeinen nicht realisirbar ist. Die kritischen Bestimmungske erhält man, wenn man diejenigen Werthe von v, p und T aufsucht, für che die drei Wurzeln einander gleich werden. Es seien diese bezeichnet mit π, ϑ, dann haben wir, da allgemein, wenn v_1, v_2, v_3 die drei Wurzeln obiger chung sind,

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p}$$

$$v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p}$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}$$

$$3\varphi = b + \frac{R\vartheta}{\pi}$$

$$3\varphi^2 = \frac{a}{\pi}$$

$$\varphi^3 = \frac{ab}{\pi}.$$

Daraus ergiebt sich

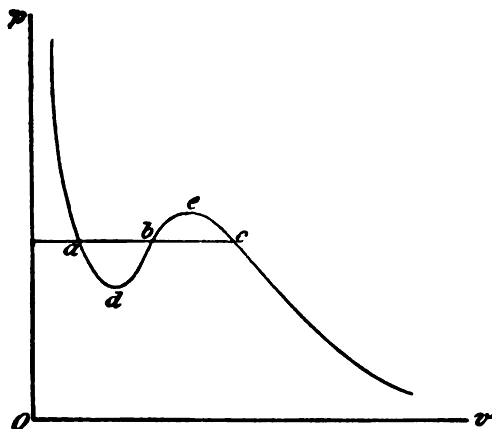
$$\varphi = 3b$$

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b}$$

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}.$$

Die aus der VAN DER WAALS'schen oder einer ähnlichen Gleichung conuirten Curven für ein constantes T, welche also den Zusammenhang zwischen p d v angeben, nennt man die theoretischen Isothermen. Sie haben für here Temperaturen die Form von Hyperbeln oder angenähert diese Form, bei deren Temperaturen, d. h. solchen, bei denen $T < \vartheta$ ist, haben sie die Form

der Fig. 564. Irgend einem bestimmten Druck p entsprechen dann di Volumina, die durch die Abscissen der drei Punkte a, b, c angegeben si Wirklichkeit, bei der wirklichen Isotherme ändert sich, wenn m Flüssigkeit vom Punkte a an verdampfen lässt, der Druck nicht so, wie e Figur angegeben ist, dass er erst abnimmt und dann wieder zunimmt, s es bleibt vielmehr der Druc stant $= P$, dem Druck des g ten Dampfes, bis die ganze l keit verdampft ist, also d lumen c erreicht hat.



(Ph. 564.)

24) Man kann, wie zuer WELL[1]) gesehen hat, und wa von VAN DER WAALS[2]), Pl und CLAUSIUS[4]) ausgeführt aus dem Verlauf der theore Isotherme, also aus der Zu gleichung, theoretisch entn wie gross der wirkliche Dru gesättigten Dampfes P u gross die specifischen Volum Flüssigkeit und Dampf (σ sind (als Function der Temperatur). Nehmen wir nämlich an, es sei di retische Isotherme realisirbar und es sei die gerade Linie ac diejenige, wel wirklichen Isotherme entspricht, so können wir vom Punkt a aus einen process (bei constanter Temperatur T) ausführen, indem wir von a aus theoretischen Isotherme $adbec$ nach c und von c auf der wirklichen Isc ca zurückgehen — oder umgekehrt. Auf diesen umkehrbaren Process zweite Hauptsatz anwendbar, welcher hier ergiebt

$$\frac{1}{T}\int dQ = 0,$$

d. h. die gesammte zugeführte, muss gleich der gesammten entzogenen sein. Da bei einem Kreisprocess sich die gesammte Wärme in Arb wandelt, so muss auch die gesammte Arbeit gleich Null, oder die Ar dem theoretischen Weg muss gleich der Arbeit auf dem wirklichen W Bezeichnen wir also das Volumen unserer Substanz im Punkte a mit Punkt c mit s (σ ist das specifische Volumen der Flüssigkeit, s d gesättigten Dampfes), so gilt die Gleichung

$$\int_\sigma^s p\,dv = P(s - \sigma),$$

worin wir links für p einzutragen haben

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Ausserdem, da a und c selbst auf der theoretischen Isotherme liegen, wir noch zwei Gleichungen. Diese lauten also zusammen:

[1]) MAXWELL, Nature 4. u. 11. März 1875.

[2]) VAN DER WAALS, Continuität 1881, pag. 92.

[3]) PLANCK, WIED. Ann. 13, pag. 535. 1881.

[4]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279 u. 492. 1881.

$$P(s-\sigma) = RT \log \frac{s-b}{\sigma-b} + a\left(\frac{1}{s} - \frac{1}{\sigma}\right)$$
$$P = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2}$$
$$P = \frac{RT}{\sigma-b} - \frac{a}{\sigma^2}.$$

Aus diesen 3 Gleichungen, wenn man sie auflösen kann, ergiebt sich

$$P = f(T), \qquad s = \varphi(T), \qquad \sigma = \psi(T).$$

Man erhält also den Druck des gesättigten Dampfes, sowie die specifischen olumina von Flüssigkeit und Dampf direkt aus der Zustandsgleichung. Da ber

$$r = \frac{T(s-\sigma)}{J}\frac{dP}{dT}$$

so ergiebt sich auch die Verdampfungswärme aus der Zustandsgleichung.

Leider aber sind die obigen Gleichungen so beschaffen, dass eine explicirte stellung von P, s, σ, r nicht möglich ist[1]). Ferner ist es auch nicht wahreinlich, dass dieser Weg die wirkliche Abhängigkeit des P von T — wenigstens äufig — ergiebt. Denn die Constanten a und b sind, wie oben erwähnt, ber selbst Temperaturfunctionen, und da die Temperatur die einzige unabgige Variable in dieser Gleichung ist, so macht die Unkenntniss dieser mperaturfunctionen die ganze Berechnung praktisch illusorisch[2]).

3) Theorie der übereinstimmenden Zustände.

24) van der Waals[3]) hat gezeigt, dass man aus seiner Formel eine ganze ihe von Schlüssen ziehen kann, welche Beziehungen zwischen den Eigenschaften schiedener Substanzen ergeben.

Drückt man nämlich in der van der Waals'schen Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

ie Drucke nicht in Atmosphären aus, sondern als Theile des kritischen Druckes $= \varepsilon\pi$, drückt man ebenso die Temperaturen als Theile der kritischen Temratur $T = m\vartheta$, und die Volumen als Theile des kritischen Volumens aus $= n\varphi$, dann wird obige Formel

$$\left(\varepsilon\pi + \frac{a}{n^2\varphi^2}\right)(n\varphi - b) = Rm\vartheta.$$

Da nun

$$R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \quad \varphi = 3b, \quad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

t, so wird, wenn man diese Werthe einträgt

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(\ n - 1) = 8m. \tag{1}$$

---

1) Ueber die numerische Auswerthung derselben, s. die citirten Arbeiten von Planck d Clausius.

2) Weiteres über die Zustandsgleichung von van der Waals u. A., s. »Dämpfe«. rner die Betrachtungen von Goldhammer, Beibl. 10, pag. 633. 1886. — van der Waals, . Vetensk. Amsterdam 23. Febr. 1889, pag. 1; Arch. néerl. 24, pag. 1. 1890. — Korteweg, en. Ber. 98, pag. 11 54. 1889; Arch. néerl. 24, pag. 195. 1890. — Blümcke, Ostw. Zeitrift 6, pag. 153. 1890 u. folgende.

3) van der Waals, l. c., pag. 124 ff.

Diese Formel enthält nur Zahlenconstanten, also nichts mehr, was von Natur der einzelnen Substanzen abhängt. Man bezeichnet ϵ, m, n als den re cirten Druck, die reducirte Temperatur und das reducirte Volu der Substanz und hat zunächst den Satz:

Die Zustandsgleichung zwischen den reducirten Bestimmun stücken, Druck, Temperatur, Volumen, ist für alle Gase und Dämp genau dieselbe.

Man bezeichnet daher solche Zustände zweier Substanzen, bei denen ϵ, n, gleich sind, als übereinstimmende Zustände.

Wenn also zwei Gase gleiche reducirte Temperatur und gleichen reduci Druck haben, so haben sie auch gleiches reducirtes Volumen.

Diese Folgerung ist zunächst an die VAN DER WAALS'sche Form der Zusta gleichung geknüpft, sie gilt aber auch für andere Formen derselben, z. B. CLAUSIUS'sche. (Weiteres darüber s. im Aufsatz »Dämpfe«).

Man kann nun, wie oben, auch die Bestimmungsstücke des gesätti Dampfes aus der reducirten Zustandsgleichung ableiten. Bezeichnet man näml den reducirten Druck des gesättigten Dampfes mit E, das specifische Volu der Flüssigkeit mit n_1, das des Dampfes mit n_2, so hat man die 3 Gleichun

$$\left(E + \frac{3}{n_1 n_2}\right)(n_2 - n_1) = \frac{8}{3} m \log \frac{3 n_2 - 1}{3 n_1 - 1}$$

$$\left(E + \frac{3}{n_1^2}\right)(3 n_1 - 1) = 8 m$$

$$\left(E + \frac{3}{n_2^2}\right)(3 n_2 - 1) = 8 m$$

Daraus ergiebt sich, wenn man die drei Gleichungen auflösen kann,

$$E = f(m), \qquad n_1 = \varphi(m), \qquad n_2 = \psi(m).$$

Also die reducirten Drucke und Volumina des gesättigten Dampfes und d Flüssigkeit sind für alle Flüssigkeiten bei gleichen reducirten Temperatur dieselben.

Die Gleichung $E = f(m)$ lässt sich auch folgendermaassen interpretiren.

Wenn für 2 verschiedene Flüssigkeiten die reducirte Temperat gleich ist, so ist auch der reducirte Druck des gesättigten Dampf für sie gleich oder bei zwei Flüssigkeiten ist das Verhältniss de Dampfspannung zum kritischen Druck dann dasselbe, wenn da Verhältniss der Temperatur zur kritischen Temperatur dasselbe ist.

Dieses Gesetz hat VAN DER WAALS an den damals vorliegenden Beobachtungen geprüft und angenähert bestätigt gefunden. Es ist z. B. nach den Beobachtungen von SAJOTSCHEWSKI für

SO_2	Aether
$\pi = 78{\cdot}9$ Atm., $\vartheta = 429{\cdot}4°$	$\pi = 36{\cdot}9$ Atm., $\vartheta = 463°$.

Ferner ist z. B. für SO_2 bei $T = 412{\cdot}9°$ $P = 60$ Atm.

Die reducirten Drucke und Temperaturen sind also

$$E = \frac{60}{78{\cdot}9} = 0{\cdot}7605 \qquad m = \frac{412{\cdot}9}{428{\cdot}4} = 0{\cdot}964.$$

Bei Aether entspricht dem gleichen reducirten Druck der absolute Druck

$$p = E\pi = 0{\cdot}7605 \cdot 36{\cdot}9 = 28{\cdot}4 \text{ Atm.}$$

Diesem Druck entspricht nach SAJOTSCHEWSKI eine Temperatur $T = 445{\cdot}8$ und das zugehörige m ist $= \frac{445{\cdot}8}{463} = 0{\cdot}963$, also ebenso gross wie bei SO_2.

Ueber ausführliche Prüfungen dieses Gesetzes durch YOUNG u. A., siehe den [Ar]tz »Dämpfe«.

25) Ebenso ergiebt sich aus den obigen Gleichungen:

$$n_1 = \varphi(m) \qquad n_2 = \psi(m)$$

[als]o auch

$$n_2 - n_1 = F(m).$$

Nun ist

$$n_2 = \frac{s}{\varphi}, \quad n_1 = \frac{\sigma}{\varphi},$$

[s]o ist

$$\frac{s - \sigma}{\varphi} = F(m) = G(E).$$

Hierin ist $\varphi = 3b$. Die Werthe von b sind von VAN DER WAALS für eine [Rei]he von Substanzen aus den Beobachtungen von REGNAULT und Anderen er[mit]telt worden. Die Zahlen, die er gefunden hat, sind so berechnet, dass als [Volu]meneinheit das Volumen von 1 Kilo der Substanz bei 0° und 1 Atm. gilt. [Da] diese Volumeneinheit von Substanz zu Substanz verschieden ist und zwar [umg]ekehrt proportional dem Molekulargewicht ω der Substanz ist, so muss man, [wen]n man die VAN DER WAALS'schen Zahlen für b benutzt, für φ eintragen $\frac{3b}{\omega}$ [un]d die Gleichung lautet dann:

$$\frac{(s - \sigma)\,\omega}{b} = F(m) = G(E).$$

Die Bestätigung dieser Formel ergiebt sich z. B. aus folgenden Zahlen, bei [de]nen p übereinstimmende Drucke bei den verschiedenen Flüssigkeiten be[deu]ten.

I.

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
p	4953	8325	6982	7400	7825
$s - \sigma$	0·056	0·058	0·056	0·027	?
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	74	46	58	119·5	154
$\frac{(s-\sigma)\omega}{b}$	**721**	**714**	**731**	**727**	—

II.

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
p	2476	4162	3491	3700	3913
$s - \sigma$	0·113	0·114	0·113	0·053	0·036
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	46	46	58	119·5	154
$\frac{(s-\sigma)\omega}{b}$	**1455**	**1451**	**1476**	**1480**	**1800**

Die letzte Reihe in jeder Tabelle giebt in der That für alle Substanzen [na]hezu dieselben Werthe.

26) Eine weitere Folgerung aus dem Theorem der übereinstimmenden stände ergiebt sich für die Verdampfungswärme der Substanzen. Da der mechanischen Wärmetheorie

$$r = \frac{T(s-\sigma)}{J}\frac{dP}{dT}$$

ist, so folgt,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rJ}{T(s-\sigma)}$$

oder

$$\frac{\pi}{\vartheta}\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\vartheta \cdot m \cdot \varphi \cdot F(m)},$$

also

$$\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\pi \cdot \varphi \cdot m F(m)}.$$

Da nun

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad \varphi = 3b \quad \text{und} \quad R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$$

ist, also

$$\pi\varphi = \frac{3R\vartheta}{8}$$

ist, so folgt, da R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ω ist

$$\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m) = \frac{8J}{3} \cdot \frac{r\omega}{\vartheta}.$$

Da nun $\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m)$ eine für alle Körper gleiche Function vom m E ist, so folgt

$$\frac{r\omega}{\vartheta} = f(m) = g(E).$$

van der Waals hat zur Bestätigung dieser Formel folgende Werthe rechnet, bei denen p die übereinstimmenden Drucke bedeuten.

	Wasser	Aether	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Schwe kohlen
p	7·5	1	1·41	1·49	1·57	2·0
r	489	90	126·5	60	45	8
$\frac{r\omega}{\vartheta}$	1·35	1·41	1·44	1·35	1·34	1·3

Die letzte Zeile giebt wieder für alle Substanzen nahezu gleiche W Weitere Betrachtungen über diesen Gegenstand s. im Aufsatz »Dämpfe«.

IV. Schmelzprocess und Sublimationsprocess.

27) Der Uebergang fester Körper in den flüssigen Zustand durch Schm und der Uebergang fester Körper direkt in den gasförmigen Zustand Sublimiren lässt sich geuau so behandeln wie der Verdampfungsprocess.

Wenn m Kilo des festen Körpers und x Kilo des flüssigen Körpers, bei der Temperatur T und dem Druck p zusammengebracht werden, und Φ_m das thermodynamische Potential von 1 Kilo des festen Körpers und Φ des flüssigen Körpers bedeuten, so ist die Aenderung des thermodynami Potentials, wenn dx Kilo des festen Körpers schmelzen

$$d\Phi = (\Phi_x - \Phi_m)dx.$$

Da $d\Phi$ nur $\leqq 0$ sein kann, so schliesst man daraus, welche Vorgänge überhaupt möglich sind.

Das Gleichgewicht ist bestimmt durch die Gleichung

$$\Phi_x - \Phi_m = 0 \quad \text{oder ausführlicher} \quad \Phi_x(p, T) - \Phi_m(p, T) = 0.$$

Dies stellt eine Gleichung zwischen p und T dar, d. h. es giebt für jeden Druck p eine bestimmte Schmelztemperatur und für jede Temperatur einen bestimmten Schmelzdruck.

Die Schmelztemperatur ist also vom Druck abhängig.

Aus der Gleichung $\Phi_x - \Phi_m = 0$ folgt, wenn wir stets auf der Gleichgewichtscurve bleiben

$$\frac{d}{dT}(\Phi_x - \Phi_m)\, dT + \frac{d}{dp}(\Phi_x - \Phi_m)\, dp = 0.$$

Nun ist $\frac{d\Phi_x}{dp} = \sigma$, $\frac{d\Phi_m}{dp} = \tau$, wo σ das specifische Volumen der Flüssigkeit und τ das specifische Volumen des festen Körpers ist, und es ist ferner

$$\frac{\partial \Phi_x}{\partial T} = -S_x, \quad \frac{\partial \Phi_m}{\partial T} = -S_m,$$

also

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Phi_x - \Phi_m) = -(S_x - S_m).$$

Nun ist $S_x - S_m$ gleich der Entropiezunahme, wenn 1 Kilo fester Substanz in den flüssigen Zustand übergeht bei der Temperatur T und dem zugehörigen Schmelzdruck p. Diese Entropiezunahme ist nach dem zweiten Hauptsatz gleich der zuzuführenden Wärme, d. i. der Schmelzwärme ρ', dividirt durch die Temperatur. Also wird unsere Gleichung

$$-\frac{\rho'}{T}\, dT + (\sigma - \tau)\, dp = 0,$$

also

$$\rho' = (\sigma - \tau)\, T \frac{dp}{dT},$$

ein Ausdruck für die Schmelzwärme, der ganz analog dem obigen für die Verdampfungswärme ist. Wir entnehmen daraus zunächst

$$\frac{dT}{dp} = (\sigma - \tau)\frac{T}{\rho'}.$$

Da ρ' und T positive Grössen sind, so hängt das Vorzeichen von $\frac{dT}{dp}$ ab, von dem Vorzeichen von $\sigma - \tau$. Ist $\sigma > \tau$, dehnt sich also die Substanz beim Schmelzen aus, wie Wachs, so ist $\frac{dT}{dp}$ positiv, also bei höherem Druck ist auch die Schmelztemperatur höher. Solche Körper nennen wir Körper vom Wachstypus. Ist $\sigma < \tau$, zieht sich also die Flüssigkeit beim Schmelzen zusammen, wie Wasser, so ist bei höherem Druck die Schmelztemperatur niedriger. Solche Körper gehören zum Wassertypus.

28) Um die Grösse der Temperaturerniedrigung für Wasser zu bestimmen, wenn der Druck um eine Atmosphäre wächst, braucht man bloss die calorisch gemessene Schmelzwärme $r' = \frac{\rho'}{J}$ einzuführen und zu setzen $dp = 1$ Atm. $= 10333 \frac{kgr}{m^2}$, $r' = 79{\cdot}25$ $\sigma = 0{\cdot}001000$, $\tau = 0{\cdot}001096$, woraus sich ergiebt

$$dT = -0{\cdot}0073.$$

Die obige Formel wurde zuerst von JAMES THOMSON abgeleitet[1]) ı WILLIAM THOMSON[2]) experimentell geprüft. Er fand für dT die Zahl — Weitere Versuche darüber wurden angestellt von MOUSSON[3]) u. A.

29) Man kann für den festen Körper und die Flüssigkeit ebenso th Curven construiren, wie für Flüssigkeiten und Dämpfe. Nimmt man auch Volumen als Abscisse und die Temperatur als Ordinate und zeichnet Curven constanten Druckes, so werden diese ungefähr das Aussehen der haben. Bei e stimmten Druc das Eis erst lumen v_1 eir bei Steigerung peratur sich aı bis A_1, dann wenn die zı Schmelztempe reicht ist, s und sich zu ziehen bis . Flüssigkeit wi sich noch etw zusammenzieh sich dann aı längs B_1C_1.] rem Druck liegt die Sch peratur tiefer, halten also ei von der Form v u. s. w. M auch hier die Punkte $A_1A_2A_3$ durch die rechte Grenzcurve DE, und di $B_1B_2B_3$ durch die linke Grenzcurve FG verbinden. Die Grenzcurver dann das Gebiet des Eises I und des Wassers II von dem Schmelzg Ob dieses letztere Gebiet nach unten begrenzt ist, wie es scheint, d. l beiden Grenzcurven unten zusammenlaufen, lässt sich aus Mangel an gen experimentellem Material noch nicht sagen. Man würde dann für den process ebenso einen kritischen Zustand haben, wie für den Verdampfung

(Ph. 565.)

30) Ganz dieselben Betrachtungen auf die Sublimation angewendet folgendes. Es sei $\mathfrak{p}$ der Druck des gesättigten Wasserdampfes über fe es sei $\mathfrak{R}$ die Sublimationswärme, es sei wieder s das specifische Volu gesättigtem Dampf und τ das von festem Eis, so ist

$$\mathfrak{R} = T(s - \tau)\frac{d\mathfrak{p}}{dT},$$

Daraus hat zuerst KIRCHHOFF[4]) (auf anderem Wege) gezeigt, dass Dampfdruckcurve von Wasserdampf über festem Eis die Dampfdruck

[1]) JAMES THOMSON, Edinb. Trans. 16, pag. 5. 1849.

[2]) W. THOMSON, Phil. mag. (3) 37, pag. 123. 1850.

[3]) MOUSSON, POGG. Ann. 105, pag. 161. 1858.

[4]) KIRCHHOFF, Ges. Abh. I, pag. 483.

'asserdampf über flüssigem Wasser in einem Punkte treffen muss, dass aber die iden Curven nicht, wie es REGNAULT experimentell gezeigt zu haben glaubte, nz zusammenfallen, sondern dass sie an diesem Treffpunkt verschiedene ichtungen haben. In der That ist ja, wenn man alle Wärmegrössen calorisch isst,

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT}=\frac{\Re J}{T(s-\tau)},$$

ihrend die Dampfdruckcurve über der Flüssigkeit den Werth gab

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT}=\frac{rJ}{T(s-\sigma)}.$$

Vernachlässigt man σ und τ gegen s und bedenkt, dass

$$\Re = r + r'$$

, wo r' die Schmelzwärme ist, so ergiebt sich

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT}-\frac{dP}{dT}=\frac{r'J}{Ts}$$

d dieses zeigt, dass die Richtungen der Curve $\mathfrak{p}=f(T)$ und $P=f_1(T)$ im effpunkt nicht zusammenfallen.

Die Grösse der Differenz ergiebt sich, da $r'=79$, $T=273$, $s=205$, = 426 ist

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT}-\frac{dP}{dT}=0{\cdot}599\ \frac{Kgr.}{m^2}.$$

In mm Hg ausgedrückt ist also

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT}-\frac{dP}{dT}=\frac{0{\cdot}599}{13{\cdot}596}=0{\cdot}044\ mm$$[1]).

Eis, Wasser und Wasserdampf können nur bei einer einzigen ganz bemmten Temperatur zusammen im Gleichgewicht bestehen. Das erkennt man, nn man aus dem thermodynamischen Potential die Gleichgewichtsbedingungen mittelt. Bezeichnet nämlich

Φ_w das thermodynamische Potential von 1 Kilo Wasser.
Φ_e " " " " " " Eis
Φ_d " " " " " " Wasserdampf,

obei alle 3 Functionen von p und T sind, so muss, damit vollkommenes Gleichwicht existirt

$$\Phi_d-\Phi_w=0,\qquad \Phi_w-\Phi_e=0,\qquad \Phi_e-\Phi_d=0.$$

Jede von diesen Gleichungen, von denen die letzte eine Folge der beiden sten ist, giebt p als Function von T. Wir haben also 2 unabhängige Gleichungen, twa

$$p=f_1(T)\ \text{und}\ p=f_2(T),$$

ie zwei Curven charakterisiren. Der Schnittpunkt beider ist der Punkt, an elchem gemeinschaftliches Gleichgewicht herrscht. Er wird für Wasser erhalten, indem man die Dampfspannungscurve über reinem Wasser und die Dampfspannungscurve über Eis zeichnet[2]).

[1]) Weiteres Material darüber s. u. A. FISCHER, WIED. Ann. 28, pag. 400. 1886. — S. auch en Aufsatz »Dämpfe«.

[2]) S. J. THOMSON, Phil. mag. (4) 47, pag. 442. 1874. — MOUTIER, Ann. chim. phys. (5) 1, ag. 343. 1874; Societé philomath. (6) 62, pag. 38. 1878; 13, pag. 60. 1876; (7) 1, pag. 7. 876; 2, pag. 247. 1878; 3, pag. 133. 1879. — PLANCK, WIED. Ann. 15, pag. 446. 1882.

V. Dissociation von Körpern.

31) Die Dissociation von Körpern kann in 4 verschiedene Klassen eingetl
werden, von denen die ersten 3 durch ein gemeinschaftliches Gesetz in
schiedener Specialisirung, die 4. durch ein abweichendes Gesetz darge
werden[1]). Diese 4 Klassen beziehen sich darauf, ob und wie viele von
vorhandenen Körpern gasförmig sind.

I. Klasse. Die eigentliche Substanz und ihre beiden dissociirten Bes
theile sind gasförmig: Beispiel: *JH* zerfällt in *J* und *H*.

II. Klasse. Die eigentliche Substanz ist fest, ihre beiden dissoc
Bestandtheile sind gasförmig: Beispiel: Carbaminsaures Ammoniak, CO_2(N
zerfällt in Kohlensäure, CO_2, und Ammoniak, $2(NH_3)$.

III. Klasse. Die eigentliche Substanz ist gasförmig; von den Bestandtl
ist der eine fest, der andere gasförmig. Beispiel: Selenwasserstoffsäure, S
gasförmig, zerfällt in festes Selen, Se, und Wasserstoff.

IV. Klasse. Die eigentliche Substanz und ihr einer Bestandtheil sinc
der andere Bestandtheil ist gasförmig. Beispiel: Kohlensaurer Kalk, Ca
zerfällt in Kalk, CaO, und Kohlensäure, CO_2.

Bei allen diesen Klassen ist die Frage, die gestellt wird, folgende: Da
bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck jede von solchen Subst
dissociirt, so wird gefragt, welches ist der Gleichgewichtszustand eines Sy
das aus der eigentlichen Substanz und ihren beiden Bestandtheilen be
Kennt man in diesem Gleichgewichtszustand die relative Menge jeder de
Substanzen als Function von Druck und Temperatur, so kann man stets
ob bei gegebenen Gewichtsmengen der Substanzen Gleichgewicht vorh
ist oder nicht.

Die gestellte Frage wird einfach beantwortet, indem man das th
dynamische Potential eines solchen Systemes, das aus verschiedenen Be
theilen besteht, aufstellt und die Bedingung einführt, dass bei jedem P
das thermodynamische Potential nur abnehmen darf, im Gleichgewichtszu
constant bleiben muss[2]).

32) Da alle chemischen Processe immer atomweise vor sich gehen,
es zweckmässig, was zuerst PLANCK[3]) gethan hat, nicht die absoluten Gew
mengen der einzelnen Substanzen in die Formeln einzuführen, sondern vie
die Zahl der Moleküle, die eine Umsetzung erfahren können. Um das zu
muss man das thermodynamische Potential einer jeden Substanz nicht a
Gewichtseinheit, sondern auf die Grösse des Molekulargewichts, etwa das Gı
molekül beziehen.

Die 4 oben angeführten Fälle unterscheiden sich nun dadurch, dass in
ersten 3 Fällen Gasgemenge vorliegen, nämlich im 1. Falle ein Gemeng
3 Gasen, in Fall 2 und 3 ein Gemenge von 2 Gasen, während im 4. Falle
Gasgemenge, sondern nur ein einfaches Gas vorhanden ist. Feste Körper
gemengt sind, sind es nicht in dem Sinne, wie Gase, da bei ihnen zwi
jedem Theil der einen Substanz und jedem der andern Substanz eine
Grenzfläche existirt.

---

[1]) DUHEM, Potentiel thermodynamique, pag. 43 ff. 1886.

[2]) GIBBS (l. c.). — DUHEM (l. c.). — Streit zwischen LE CHATELIER und GIBBS, (
rend. 106. 1889. — Eine einfache Herleitung der folgenden Sätze giebt DEVENTER, Ost
Zeitschr. 2, pag. 92. 1888.

[3]) PLANCK, WIED. Ann. 32, pag. 462. 1887; s. auch RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483

33) Die vollständige Berechnung des Gleichgewichtes bei dissociirten Gasen t zuerst von HORSTMANN[1]), dann insbesondere von GIBBS[2]), DUHEM[3]), PLANCK[4]), ECKE[5]) ausgeführt worden. Es werden dabei die Annahmen gemacht:

1) Dass jedes Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folge[6]),

2) dass das DALTON'sche Gesetz gilt, d. h., dass jedes Gas den ganzen Raum llständig einnimmt und einen Druck ausübt, als ob es allein vorhanden wäre.

Unter diesen Annahmen lässt sich leicht zeigen, dass das thermodynaische Potential eines Gasgemenges gleich der Summe der thermonamischen Potentiale der Einzelgase ist. Das Gasgemenge habe die mperatur T und den Druck p und nehme dabei das Volumen V ein. Nach m DALTON'schen Gesetz ist:

$$p = p_1 + p_2,$$

nn p_1, p_2, die Partialdrucke sind. Es seien n_1 Moleküle des ersten Gases les vom Molekulargewicht ω_1, und n_2 Moleküle des zweiten Gases, jedes vom lekulargewicht ω_2 vorhanden. Sind dann R_1 und R_2 die Constanten des RIOTTE'schen Gesetzes (pro Gewichtseinheit) der beiden Gase, so ist

$$p_1 = n_1 \omega_1 R_1 \frac{T}{V}, \quad p_2 = n_2 w_2 R_2 \frac{T}{V}.$$

Da die Constanten R_1 und R_2 dem Molekulargewicht ω_1 und ω_2 umgekehrt portional sind, so ist

$$\omega_1 R_1 = \omega_2 R_2 = H,$$

H die Constante für 1 Grammolekül H_2 ist. Es ist also

$$p_1 = n_1 H \frac{T}{V}, \quad p_2 = n_2 H \frac{T}{V}.$$

Das thermodynamische Potential der beiden einzelnen Gase und des misches sind

$$\begin{aligned} \Phi_1 &= U_1 - TS_1 + p_1 V \\ \Phi_2 &= U_2 - TS_2 + p_2 V \\ \Phi &= U - TS + pV. \end{aligned}$$

Nun ist $U_1 + U_2 = U$ gleich der Gesammtenergie des Gasgemenges, wenn ir voraussetzen, dass die drei Gase sich ohne Arbeitsleistung (auch chemische) ischen. Wenn noch gezeigt werden kann, dass die Entropie S des Gasemisches gleich $S_1 + S_2$, so ist dann auch $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$.

Nun ist

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U_1}{\partial T} + \frac{\partial U_2}{\partial T}\right) dT + (p_1 + p_2)\frac{dV}{T}.$$

Da nun

$$dS_1 = \frac{\partial U_1}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_1 \frac{dV}{T}$$

nd

$$dS_2 = \frac{\partial U_2}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_2 \frac{dV}{T}$$

ist, so ist $dS = dS_1 + dS_2$, als $S = S_1 + S_2$, da es auf die Constante bei den Differenzbetrachtungen nicht ankommt. Also ist

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2.$$

1) HORSTMANN, Berl. Ber. 2, pag. 137. 1869.

2) GIBBS, Thermodynamische Studien. Deutsch von OSTWALD, 1892.

3) DUHEM, Le potential thermodynamique 1886.

4) PLANCK, WIED. Ann. 31, pag. 189. 1887; 32, pag. 462. 1887.

5) RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483. 1892.

6) Unter Zugrundelegung nicht des MARIOTTE'schen, sondern des VAN DER WAALS'schen Gesetzes hat SWART diese Erscheinungen behandelt. Dissertation Amsterdam 1890. — S. auch RIECKE, WIED. Ann. 53, pag. 385. 1894.

Es seien nun φ_1 und φ_2 die thermodynamischen Potentiale für je 1 Grammmolekül unserer beiden Gase. Dann ist

$$\Phi_1 = n_1 \varphi_1, \quad \Phi_2 = n_2 \varphi_2.$$

Ebenso ist, wenn wir ein Gemenge von mehreren Gasen haben, in einfacher Bezeichnung

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 + \ldots$$

Es ist nun

$$\varphi_1 = u_1 - T s_1 + p v_1.$$

Darin sind u_1 und s_1 Energie und Entropie pro Grammolekül des ersten Gases, und v_1 ist das Volumen von 1 Grammolekül des ersten Gases.

Es ist nun nach unseren früheren Betrachtungen (oben pag. 411)

$$u_1 = \gamma_1 T + c_1,$$

wo γ_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen des ersten Gases ist.

Ferner ist $v_1 = \frac{V}{n_1}$, da n_1 Moleküle den Raum V einnehmen, und es ist

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 dv_1}{T} = \gamma_1 \frac{dT}{T} + H \frac{dv}{v_1},$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log v_1 + k_1.$$

Da nun

$$p_1 V = n_1 HT, \quad p_2 V = n_2 HT, \quad p_3 V = n_3 HT \ldots.$$

und

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots,$$

ist, so ist

$$p V = HT(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \left[\frac{HT}{p} \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n}\right] + k_1.$$

Wir bezeichnen die Gesammtzahl aller Moleküle, die unveränderlich ist mit N, also

$$n_1 + n_2 + \ldots = N$$

und setzen

$$\frac{n_1}{N} = h_1 \quad \frac{n_2}{N} = h_2 \ldots \frac{n_n}{N} = h_n.$$

Dann ist, wenn wir $H \log H$ mit in die Constante k_1 hineinnehmen,

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1.$$

Die Grössen $h_1, h_2 \ldots$ geben die Concentrationen der einzelnen Stoffe im Gemenge an und zwar die numerischen Concentrationen. Es wird also

$$U = n_1(\gamma_1 T + c_1) + n_2(\gamma_2 T + c_2) + \ldots$$

$$S = n_1\left(\gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1\right)$$
$$+ n_2\left(\gamma_2 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_2 + k_2\right)$$
$$+ \ldots\ldots\ldots,$$

also

$$\Phi = U - TS + p V.$$

$$\Phi = n_1\left(\gamma_1 T + c_1 - \gamma_1 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_1 - k_1 T + HT\right)$$
$$+ n_2\left(\gamma_2 T + c_2 - \gamma_2 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_2 - k_2 T + HT\right)$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Irgend eine Veränderung des Systems bei constanter Temperatur und constantem Drucke kann nur darin bestehen, dass sich die Zahl der Moleküle der einzelnen Bestandtheile ändert, und darin besteht gerade die hier zu untersuchende Dissociation. Aendern sich die Grössen $n_1 n_2 \ldots$ alle um $dn_1 dn_2 \ldots$, so wird die Aenderung von Φ

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 + \ldots .$$

Die Aenderungen dn_1, dn_2, sind aber nicht willkürlich, sondern sie erfolgen nach den Gesetzen der chemischen Umwandlung, wie sie durch die Gleichung des Processes gegeben sind. Zerfällt z. B. $2JH$ in J_2 und H_2, so ist die Gleichung

$$2JH = J_2 + H_2.$$

Setzen wir also für $dn_1, dn_2 \ldots$, von denen ja nur die Verhältnisse bestimmt sind, die kleinsten durch die Gleichung des Processes sich ergebenden Zahlen $\nu_1, \nu_2 \ldots$ ein, die positiv oder negativ sein können, so ergiebt sich

$$d\Phi = \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \ldots$$

Besteht z. B. der Process in der Zersetzung von $2JH$ in J_2 und H_2, so ist

$$\nu_1 = -2, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1.$$

Da nun $\frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 \log h_1) = \log h_1 + 1$ ist, so wird

$$d\Phi = \sum_i \nu_i \left[(\gamma_i + H)T - \gamma_i T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_i + HT - k_i T + c_i\right]$$

oder anders geschrieben

$$\begin{aligned} d\Phi = {} & [T - T \log T](\nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 + \nu_3 \gamma_3 + \ldots) \\ & + HT\left[2 - \log \frac{T}{p}\right](\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots) \\ & - T(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \ldots) \\ & + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \ldots \\ & + HT(\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \nu_3 \log h_3 + \ldots). \end{aligned}$$

Setzen wir nun zur Abkürzung

$$\begin{aligned} & \nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 + \nu_3 \gamma_3 + \ldots = g' H \\ & \nu + \nu_1 + \nu_2 + \ldots = \nu_0 \\ & \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \nu_3 k_3 + \ldots = H \log k_0 \\ & \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \nu_3 c_3 \ldots = - H \log c_0, \end{aligned}$$

so wird

$$\frac{d\Phi}{T} = (1 - \log T) g' H + H(2 - \log T)\nu_0 + \nu_0 H \log p - H \log k_0$$
$$- \frac{H \log c_0}{T} + H(\nu_1 \log h_1 + \nu_1 \log h_2 + \ldots)$$

Setzen wir hier noch

$$g' + 2\nu_0 = - \log g \qquad g' + \nu_0 = a,$$

so wird

$$\frac{d\Phi}{HT} = (\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \ldots) - \log g - a \log T + \log(p)^{\nu_0} - \log k_0 - \frac{\log c_0}{T}.$$

Jeder mögliche Process kann nur so vor sich gehen, dass $d\Phi$ abnimmt. Daraus sind die Vorzeichen von $\nu_1, \nu_2 \ldots$ zu bestimmen. Für den Fall des Gleichgewichts ist $d\Phi = 0$, und dies ergiebt

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} + \ldots h_i^{\nu_i} = g T^a \left(\frac{1}{p}\right)^{\nu_0} k_0 c_0^{\frac{1}{T}}.$$

Setzen wir noch $gk_0 = B$, so wird

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots h_i^{\nu_i} = BT^{g'} \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}}.$$

Dies ist die allgemeine Gleichgewichtsgleichung für ein System von i förmigen Körpern.

Man kann im Allgemeinen ohne grosse Fehler diese Formel vereinfa Setzt man nämlich voraus, dass die Atomwärme aller Gase denselben V hat, so folgt

$$\nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2 \ldots \nu_i\gamma_i = 0.$$

Dann wird also $g' = 0$, und es wird

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots h_i^{\nu_i} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}}.$$

Es ergeben sich verschiedene Gesetze in den beiden Fällen

1) dass die Zahl der Moleküle bei der Reaction ungeändert bleibt,

2) dass diese Zahl sich verändert.

1. Fall.

34) Wenn die Zahl der Moleküle unverändert bleibt, ist $\nu_0 = 0$. D der Fall bei der Umsetzung von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff, na Formel

$$2JH = J_2 + H_2.$$

Dann ist nämlich $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, also $\nu_0 = 0$.

Die Formel (2) liefert hier

$$\frac{h_2 h_3}{h_1^2} = Bc_0^{\frac{1}{T}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = Bc_0^{\frac{1}{T}},$$

sie zeigt also zunächst, dass der Gleichgewichtszustand nur vo Temperatur abhängt, unabhängig von Druck und Volumen ist. ist durch die Versuche von LEMOINE[1]) bewiesen.

Die Constante c_0 hat eine einfache Bedeutung.

Wenn die Gase sich dissociiren (bei constanter Temperatur und consta Druck, also auch constantem Volumen), so ist die zu der Reaction n Wärmemenge

$$\delta Q = dU = u_1 dn_1 + u_2 dn_2 + u_3 dn_3 \ldots,$$

da äussere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Ist nun

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3,$$

so wird bei Berücksichtigung der obigen Werthe für $u_1, u_2 \ldots$

$$\delta Q = (\gamma_1 T + c_1)\nu_1 + (\gamma_2 T + c_2)\nu_2 + \ldots = g'HT - H \log c_0.$$

Da bei unserer Annahme $g' = 0$ ist, so ist also

$$\delta Q = -H \log c_0.$$

δQ ist nun gleich der Dissociationswärme, welche zugeführt werden damit zwei Moleküle JH sich umsetzen. Nennen wir L die Dissociationsw pro gr Substanz und ω das Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$L = 2\omega\delta Q$$

also

$$\log c_0 = -\frac{L}{2\omega H}, \quad c_0 = e^{-\frac{L}{2\omega H}}$$

und es wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B \cdot e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

---

1) LEMOINE, Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 183. 1877.

Hier sind also zwei Abtheilungen wiederum zu unterscheiden.

Abtheiluug a): L ist positiv, d. h. die Substanz verbraucht Wärme, um sich dissociiren. Für $T = 0$ ist dann $\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = 0$, also n_2 oder $n_3 = 0$. Mit wachsen- T wächst $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}$, d. h. n_1 nimmt ab und n_2, n_3 nehmen zu. Bei $T = \infty$ ist $\frac{}{} = B$.

Also, wenn die Dissociationswärme positiv ist, so ist bei der luten Temperatur 0 nur die verbundene Substanz vorhanden Zersetzung. Bei wachsender Temperatur schreitet die Zerıng fort, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Bei $T = \infty$ nmer noch keine vollständige Dissociation vorhanden.

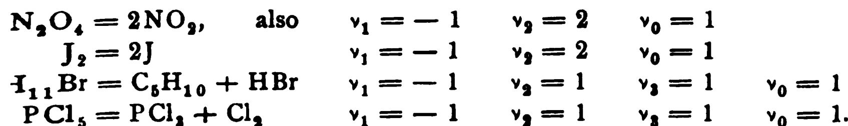
lus den Versuchen von Lemoine hat Planck[1]) berechnet, dass bei $T = \infty$ 29 % des Jodwasserstoffs unzersetzt sind.

Abtheilung b): L ist negativ, also die Dissociation findet unter Wärmeckelung statt. Dann ist für $T = 0$ $\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = \infty$, also $n_1 = 0$ und für $T = \infty$ ist $= B$.

Bei negativer Dissociationswärme ist also bei $T = 0$ die ganze tanz zersetzt, bei steigender Temperatur tritt immer mehr Verıng zwischen den Dissociationsprodukten ein und bei $T = \infty$ ie Zersetzung am kleinsten geworden, aber doch von Null verden.

2. Fall.

5) Bei den Dissociationen der zweiten Klasse ist ν_0 nicht gleich Null. In Klasse gehören die Reactionen[2])



$N_2O_4 = 2NO_2$,	also	$\nu_1 = -1$	$\nu_2 = 2$	$\nu_0 = 1$	
$J_2 = 2J$		$\nu_1 = -1$	$\nu_2 = 2$	$\nu_0 = 1$	
$H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$		$\nu_1 = -1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$	$\nu_0 = 1$
$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$		$\nu_1 = -1$	$\nu_2 = 1$	$\nu_3 = 1$	$\nu_0 = 1.$

ır alle diese Körper liefert die Dissociationsformel

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \ldots = B \frac{T}{p} c_0^{\frac{1}{T}}.$$

a c_0 wieder von der Dissociationswärme L abhängt, so dass $\log c_0 = -\frac{L}{2\omega H}$ ist

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \ldots = B \frac{T}{p} \cdot e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

a $\frac{T}{p} = \frac{V}{N}$ ist, worin $N = n_1 + n_2 + \ldots$ ist, so ist

$$h_1^{\nu} h_2^{\nu} h_3^{\nu} \ldots = B' V \cdot e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

lso im Falle der Zersetzung der Untersalpetersäure oder der Zersetzung dmoleküls in Jodatome wird

$$\frac{n_2^2}{n_1} = B' V e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

---

[1]) Planck, Wied. Ann. 31, pag. 200. 1887.

[2]) Naumann, Thermochemie, pag. 115 ff. 1882. — s. Panck, l. c., pag. 200.

Im Falle der Zersetzung des Bromwasserstoffamylens oder d Phosphorpentachloridgases wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1} = B' V e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

Zunächst sieht man, dass in dieser Klasse die Zersetzung ab hängig ist von dem Volumen, welches von den Gasgemengen ei genommen wird.

Ist bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen Gleichgewic eingetreten und vergrössert man das Volumen, so entspricht diesem ein Glei gewichtszustand, in welchem n_2 resp. n_3 grösser und n_1 kleiner sind. Al durch Vergrösserung des Volumens bei constanter Temperatur t neue Dissociation ein.

Bei constantem Druck geht die Dissociation vor sich nach dem Ge

$$\frac{n_2^2}{n_1} = C T e^{-\frac{L}{2\omega H T}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_2 n_3}{n_1} = C T e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

Ist das L positiv, so ist für $T = 0$ auch $n_2 = 0$ resp. $n_3 = 0$; also ist d gar keine Dissociation vorhanden. Bei wachsender Temperatur wächst Dissociation fortwährend, bis bei $T = \infty$ vollständige Zersetzung stattfindet (n_1=

Trägt man für n_1, n_2, n_3 die Werthe ein

$$n_1 = \frac{p_1 V}{T}, \qquad n_2 = \frac{p_2 V}{T}, \qquad n_3 = \frac{p_3 V}{T},$$

so werden die Dissociationsgleichungen auch

$$\frac{p_2^2}{p_1} = B' T e^{-\frac{L}{2\omega H T}} \quad \text{resp.} \quad \frac{p_2 p_3}{p_1} = B' T e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

Auf diese Form führen die Gleichungen von GIBBS[1]), BOLTZMANN[2]), VAN D WAALS[3]).

Für diejenigen Processe, bei denen ν_0 einen anderen Werth als 0 oder hat, sind aus der allgemeinen Formel (2) auch die betreffenden Specialisirun leicht zu entnehmen.

Nach diesen Ausführungen sind nun die Dissociationen bei Systemen d oben (pag. 500) angeführten Klasse I vollständig erledigt[4]).

36) Was die Dissociationen der Klasse II und III anlangt, so tritt bei dies in dem System ausser dem Gasgemenge noch ein fester Körper auf, entwe als ursprüngliche Substanz (Klasse II) oder als Dissociationsprodukt (Klasse I

Bezeichnet man daher für Klasse II das thermodynamische Potential 1 Grammolekül des festen Körpers mit $\Psi(p, T)$ und das thermodynamische Pote des Gasgemenges aus n_2 und n_3 Molekülen der beiden Produkte mit $\Phi(p, T, n_2,$ so ist das gesammte thermodynamische Potential

$$\Omega = n_1 \Psi(p, T) + \Phi(p, T, n_2, n_3).$$

Falls n_1, n_2, n_3 die Veränderung dn_1 dn_2 dn_3 durchmachen, ändert sic Ω um

$$d\Omega = \Psi(p, T)\, dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} dn_3.$$

---

[1]) GIBBS, SILL. Journ. 18. 1879.

[2]) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 65. 1884.

[3]) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 751. 1880.

[4]) Ueber das sogenannte »GIBBS'sche Paradoxon«, s. GIBBS. Thermodynamische St pag. 192. — C. NEUMANN, Ber. d. sächs. Ges. 43, pag. 75. 1891. — DUHEM, Mém. de Lille No. 8. 1892. — WIEDEBURG, WIED. Ann. 53, pag. 684. 1894.

Setzen wir wieder $dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$, so ist im Falle des Gleichgewichts

$$\nu_1 \Psi(p, T) + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} = 0.$$

Daraus ersieht man, dass in die Gleichgewichtsbedingung eine unbekannte Function $\Psi(p, T)$ von Druck und Temperatur eingeht. Sie wird nämlich

$$h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} e^{-\nu_1 \Psi(p, T)}.$$

Ebenso wird im Falle III die Gleichgewichtsbedingung mit einer solchen unbekannten Function versehen sein. Angenähert kann man allerdings $\Psi(p, T)$ für feste Körper explicite darstellen (s. o. pag. 445).

37) Was endlich die IV. Klasse von Dissociationen angeht, für die das Beispiel



$$Ca\,CO_3 = Ca\,O + CO_2$$

ist, so tritt bei diesen gar kein Gasgemenge auf, sondern wir haben drei vollkommen getrennte homogene Körper. Bezeichnen also φ_1, φ_2, φ_3 die thermodynamischen Potentiale von je einem Grammolekül der 3 Körper, so sind $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ nur Functionen von Druck und Temperatur. Das thermodynamische Potential des Systems ist dann

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3.$$

Sind $dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$ die Aenderungen der Molekülzahlen, so ist im Fall des Gleichgewichts

$$d\Phi = 0, \text{ also } \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 = \nu_3 \varphi_3 = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen Druck und Temperatur. Sie zeigt also an, dass bei dieser Klasse, wie bei der Schmelzung, bei der Verdampfung, bei der Sublimation, der Dissociationsdruck π eine blosse Function der Temperatur ist. Geht man auf der Gleichgewichtscurve um $d\pi$ und dT weiter, so ist

$$\nu_1 \left(\frac{d\varphi_1}{d\pi} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{d\pi} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{d\pi}\right) d\pi + \left(\nu_1 \frac{d\varphi_1}{dT} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{dT} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{dT}\right) dT = 0.$$

Da nun nach der allgemeinen Definition von φ (pag. 447) $\frac{d\varphi_1}{d\pi} = v_1$, also gleich dem Volumen von 1 Grammolekül des Körpers 1 ist, ebenso $\frac{d\varphi_2}{d\pi} = v_2$, $\frac{d\varphi_3}{d\pi} = v_3$, und da ferner $\frac{d\varphi_1}{dT} = -s_1$ gleich der negativ genommenen Entropie von 1 Grammolekül der Körper 1 ist u. s. w., so wird die Gleichung

$$(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3) \frac{d\pi}{dT} - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) = 0.$$

Nun ist $\nu_1 v + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$ gleich der Volumenänderung u, welche eintritt, wenn ν_1 Moleküle 1 sich in ν_2 und ν_3 Moleküle von 2 und 3 spalten. Es ist also u gleich der Aenderung des Gesammtvolumens bei der Reaction, und ebenso ist $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$ gleich der Aenderung der Gesammtentropie. Diese ist aber nach dem zweiten Hauptsatz gleich der bei der Reaction zugeführten Wärme, der Dissociationswärme L (pro Grammolekül genommen) dividirt durch die Temperatur. Es wird also

$$L = T u \frac{d\pi}{dT}$$

eine Gleichung von genau derselben Form, wie sie bei Aggregatzustandsänderu abgeleitet wurde. Diese Gleichung ist zuerst von HORSTMANN[1]) gefunden word sie und die durch das obige ausgesprochene Gesetz wurden von VAN'T HOF bestätigt.

VI. Lösung von Salzen und Mischung von Flüssigkeiten.

1) Sehr verdünnte Lösungen.

88) Die Lösungen von Salzen und Säuren oder von organischen Stoffen i Wasser oder in anderen Flüssigkeiten bilden Körper, deren Zusammensetzu sich durch verschiedene Processe, Verdampfung, chemische Umsetzung ände lässt. Es ist daher das thermodynamische Potential eines solchen Syste ausser von Druck und Temperatur auch abhängig von der Zusammensetzu desselben. Für eine beliebige Lösung eines oder mehrerer Stoffe ist ein explicit Ausdruck für das thermodynamische Potential noch nicht aufzustellen. Wo aber hat PLANCK[3]) für sehr verdünnte Lösungen einen expliciten Aufdruck für Φ aufgestellt, aus dem sich eine Reihe Folgerungen ziehen lassen. Die Lösun möge bestehen aus n Molekülen Wasser und n_1, n_2, n_3, n_4 . . . Molekülen einzelner Salze, z. B. Na_2SO_4, $NaNO_3$, H_2SO_4, HNO_3. Es kann auch di Lösung bestehen z. B. aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Alkohol, wob wir sie als Mischung bezeichnen. Oder auch aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Kohlensäure, wobei sie als kohlensäurehaltiges Wasser (Selte wasser) bezeichnet wird. Der Charakter der grossen Verdünnung besteht dann darin, dass alle Molekülzahlen n_1, n_2, n_3 . . . sehr klein sein sollen gegen über der Molekülzahl n.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich die innere Energie und das Volumen durch lineare Functionen der n darstellen, nämlich

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \text{—}$$
$$V = nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \text{—}.$$

Darin sind die Grössen u_i und v_i nicht mehr von den n abhängig, sondern nur von p und T. Aber sie haben bis auf die Grösse u und v ohne Index selbst nicht etwa die Bedeutung der molekularen Energie und des Molekularvolumens der einzelnen Stoffe. Fügt man der Lösung noch n' Moleküle Wasser hinzu, verdünnt sie also noch weiter, so ist die Zunahme der Energie und des Volumens einfach $U' - U = n'u$ und $V' - V = n'v$. Das heisst, die Lösung soll so verdünnt sein, dass weitere Verdünnung weder Wärmetönung noch Volumencontraction hervorbringt.

Die Entropie des ganzen Systems ist bestimmt durch

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \sum \frac{n_i(du_i + p\,dv_i)}{T}.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}, \quad ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \ \ldots$$

so schreibt sich

$$dS = \sum n_i\,ds_i.$$

---

1) HORSTMANN, Berl. Ber. 2. pag. 137. 1869.

2) VAN 'T HOFF und DEVENTER, Zeitschr. für phys. Chemie 1. pag. 165. 1887. — REICHER, ib. pag. 221. 1887.

3) PLANCK, Wied. Ann. 32. pag. 485. 1887. — RIECKE, Wied. Ann. 42. pag. 483. 1891

obei aber die s_i wieder nicht die Bedeutung der molekularen Entropie haben ndern nur Abkürzungen sind. Durch Integration der Definitionsgleichungen r ds_1, ds_2 . . . erhält man

$$s + N = f(T, p), \; s_1 + N_1 = f_1(T, p) \; . \; . \; . \; ,$$

o die N Integrationsconstanten sind, die nicht mehr von T und p, sondern entuell nur von den n abhängen. Es wird dann

$$S = n\,(s + N) + n_1\,(s_1 + N_1) + n_2\,(s_2 + N_2) + \; . \; . \; .$$

39) Die Berechnung der Zahlen n führt nun Planck durch einen Kunstgriff urch. Da die N unabhängig von T und p sind, so wendet er die Gleichung r S auf einen Zustand an, der durch so hohe Temperatur und so niederen ruck charakterisirt ist, dass das Wasser sowohl wie alle Salze in den Zustand r idealen Gase übergegangen sind, also ein Gasgemenge bilden, wie es pag. 502 handelt wurde. Die Entropie S muss dann für diese hohe Temperatur gleich r Entropie dieses Gasgemenges sein.

Da nun für hohe Temperaturen

$$U = n(\gamma T + c) + n_1(\gamma_1 T + c_1) + \; . \; . \; .$$

$$V = \frac{HT}{p}\,(n + n_1 + \; . \; . \; .)$$

, so ist

$$ds = \gamma\,\frac{dT}{T} - H\frac{dp}{p} + H\frac{dT}{T},$$

o

$$s = (\gamma + H)\,log\,T - H\,log\,p + k$$

d entsprechende Ausdrücke fur s_1, s_2 . . . etc.

Daher wird also bei sehr hoher Temperatur

$$S = n\,[(\gamma + H)\,log\,T - H\,log\,p + k + N]$$
$$+ n_1\,[(\gamma_1 + H)\,log\,T - H\,log\,p + k_1 + N_1)$$

. . . .

Andererseits ist der Werth der Entropie für ein Gasgemenge oben S. 502 funden worden, in entsprechender Bezeichnung

$$S = n\,[\gamma\,log\,T + H\,log\,T - H\,log\,p + k - H\,log\,h]$$
$$+ n_1\,[\gamma_1\,log\,T + H\,log\,T - H\,log\,p + k_1 - H\,log\,h_1]$$

. . . .

Daraus ergiebt sich, dass die von den Molekülzahlen abhängigen Grössen N_1, N_2 . . . folgende Werthe haben

$$N = -H\,log\,h, \qquad N_1 = -H\,log\,h_1, \qquad N_2 = -H\,log\,h_2,$$

obei

$$h = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \, . \, .}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \, . \, .}, \quad h_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \, . \, .}$$

Es wird also nun allgemein

$$S = n\,(s - H\,log\,h) + n_1\,(s_1 - H\,log\,h_1) + n_2\,(s_2 - H\,log\,h_2)$$

nd daher wird jetzt das thermodynamische Potential, wenn man zur Abkürzung

$$u - Ts + pv = \varphi, \qquad u_1 - Ts_1 + pv_1 = \varphi_1 \text{ u. s. w.}$$

etzt

$$\Phi = n\,(\varphi + HT\,log\,h) + n_1\,(\varphi_1 + HT\,log\,h_1) + n_2\,(\varphi_2 + HT\,log\,h_2) + \; . \; . \; .$$

Die Aenderung von Φ bei einer Aenderung der Molekülzahlen dn, dn_1 . . . ist

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial n}\,dn + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}\,dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\,dn_2 + \; . \; . \; .$$

$$= [\varphi + HT(log\,h + 1)]\,dn + [\varphi_1 + HT\,(log\,h_1 + 1)]\,dn_1 + \; . \; . \; .$$

Verhalten sich die Aenderungen

$$dn : dn_1 : dn_2 \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 \ldots$$

so ist die Bedingung des Gleichgewichts ($d\Phi = 0$)

$$HT(\nu + \nu_1 + \nu_2 \ldots \nu_i) + HT log(h^\nu h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots) = -(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots).$$

Rechts steht eine Function von p und T allein, die wir, durch HT divi
mit $log\,\psi(p, T)$ bezeichnen

$$-\frac{1}{HT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots) = log\,\psi(p, T).$$

Ferner ist $\nu + \nu_1 + \nu_2 \ldots \nu_i$ für alle Reactionen, die ohne Aenderung Gesammtzahl der Moleküle verlaufen, gleich 0, sonst sei es gleich ν_0, eine stante, die in $\psi(p, T)$ eingeht. Dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$h^\nu h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots = \psi(p_1 T).$$

40) Diese Gleichung giebt die Gesetze des Gleichgewichts in verdün Lösungen. Sie ist eine Verallgemeinerung der Formel von GULDBERG-WAA Auf ihre Bestätigungen, die mehr auf chemischem Gebiet liegen, kann hier eingegangen werden. Man findet ausführliches darüber in dem Lehrbuch allgemeinen Chemie von OSTWALD[2]).

Die Grösse $\psi(p, T)$ wird als Affinitätsconstante bezeichnet. Sie ist eine Constante insofern, als sie nicht von den Molekülzahlen abhängt, sie hängt von Temperatur und Druck ab. Die Abhängigkeit vom Druc gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial p} log\,\psi(p, T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial p} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial p} + \nu_2\frac{\partial\varphi_2}{\partial p} + \ldots\right)$$
$$= -\frac{1}{HT}(\nu v + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 \ldots$$

Die Klammergrösse giebt die Aenderung des Volumens bei der Rea V_0. Es ist also

$$\frac{\partial}{\partial p} log\,\psi(p, T) = -\frac{V_0}{HT}.$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial T} log\,\psi(p T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial T} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} + \ldots\right) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 +$$
$$= +\frac{1}{HT}(\nu s + \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 \ldots) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 \ldots)$$
$$= \frac{1}{HT^2}[\nu(Ts + \varphi) + \nu_1(Ts_1 + \varphi_1)] \ldots = \frac{\Sigma\nu_i(u_i + pv_i)}{HT^2}.$$

Nun ist $\Sigma\nu_i(u_i + pv_i)$ gleich der bei der Reaction entstehenden Aend der inneren Energie + der dabei geleisteten Arbeit, falls Druck und Temp constant bleiben. Bezeichnen wir die zu dieser Leistung nöthige Wärme mit Q_0, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T} log\,\psi(p_1 T) = \frac{Q_0}{HT^2}.$$

---

[1]) GULDBERG und WAAGE, Journ. prakt. Chemie 19, pag. 91. 1879.

[2]) OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie, 1. Aufl. II, pag. 651 ff. 1889.

2) Dampfspannung verdünnter Lösungen von Salzen.

41) Physikalische Anwendungen vom Interesse der obigen allgemeinen Formel sen sich auf die Aenderung des Aggregatzustandes machen, wie PLANCK[1]) zeigt hat. Es ist bekannt, dass über wässrigen Salzlösungen reiner Wasserdampf h befindet, ebenso über Lösungen von Stoffen, wie Schwefelsäure, welche sehr l kleinere Dampfspannungen bei gleicher Temperatur haben, als Wasser.

Besteht nun unser System aus einer sehr verdünnten Lösung, welche Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthält, und aus darüberstehendem sserdampf von n' Molekülen, so haben die Concentrationen die Werthe

$$h = \frac{n}{n + n_1}, \qquad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \qquad h' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Im Falle des Gleichgewichts muss also sein, da bei der Verdampfung der ung

$$\nu = -1, \qquad \nu_1 = 0, \qquad \nu' = +1$$

$$log\left(\frac{h'}{h}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}$$

r

$$log\left(1 + \frac{n_1}{n}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}.$$

Da $\frac{n_1}{n}$ sehr klein ist, so ist auch

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}.$$

Bezeichnet man nun den Druck über reinem Wasser bei der gegebenen Tematur T mit P_0, und die Werthe von φ' und φ bei T und P_0 mit φ'_0 φ_0, so ist

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (P - P_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0.$$

Nun ist $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = v'_0 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = v_0$ und für reines Wasser ist $\varphi'_0 - \varphi_0 = 0$, o wird

$$\varphi' - \varphi = (P - P_0)(v' - v)_0$$

o

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(P_0 - P)(v' - v)_0}{HT}.$$

Da v_0 das Molekularvolumen von flüssigem Wasser klein gegen v_0' olekularvolumen von gesättigtem Wasserdampf) ist, und da man für v_0' bei grundelegung des MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetzes schreiben kann

$$\frac{v'_0}{T} = \frac{H}{P_0},$$

wird

$$\frac{n_1}{n} = \frac{P_0 - P}{P_0}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Verhältniss r Molekülzahlen von gelöstem Körper und Lösungsmittel.

Der Satz sagt zunächst aus, dass die Dampfspannungserniedrigung bei gleicher merischer Concentration unabhängig ist von der Natur des gelösten offes. Es ist bekannt, dass durch RAOULT u. A. dieser Satz experimentell stätigt ist[2]).

[1]) PLANCK, l. c., pag. 495.

[2]) S. OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl. I, pag. 705. 1891.

3) Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

42) In eben derselben Weise ergiebt sich, da aus einer Salzlösung nur re Wasser ausfriert, dass beim Gefrierpunkt Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit festem Körper existirt, wenn

$$\frac{n_1}{n} = -\left(\frac{\varphi' - \varphi}{HT}\right),$$

wobei φ' sich auf das Eis, φ sich auf die Lösung bezieht.

Wenn nun die Gefriertemperatur des reinen Wassers mit T_0, die der Salzlö mit T bezeichnet wird, so ist

$$\varphi' - \varphi = (T - T_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0.$$

Da nun $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = - S_0'$, $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = - S_0$ ist, so ist $S_0 - S'_0$ die Aende der Entropie beim Uebergang von 1 Mol. Eis in Wasser. Ist also q_0 die Schı wärme für 1 Mol. Eis, so ist

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} = -(S' - S) = \frac{q_0}{T_0},$$

also ist

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(T_0 - T)q_0}{HT_0^2}.$$

Drückt man q_0 und H im C. G. S. System aus und setzt $T_0 = 273$, so

$$\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{102}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung $T_0 - T$ hängt also nur ab dem Verhältniss der Molekülzahlen, nicht von der Natur des lösten Körpers. Auch diese Gleichung ist durch RAOULT geprüft worden die Abweichungen von ihr haben zur Aufstellung der Theorie der Lösungs ciation geführt[1]).

4) Verdampfung von Lösungen flüchtiger Stoffe.

43) Bisher war vorausgesetzt, dass der gelöste Körper für sich selbs den in Rede stehenden Temperaturen keine merkliche Dampfspannung be Daher war der Dampf über der Lösung reiner Wasserdampf. Ist diese Vo setzung nicht mehr erfüllt, so ist der Dampf in ähnlicher Weise gemischt die Lösung selbst. Das ist also z. B. der Fall bei der Lösung von Alkoh oder Fettsäuren in Wasser. Vorausgesetzt wird aber immer noch eine sehr dünnte Lösung.

Sind in der Flüssigkeit n Moleküle Lösungsmittel und n_1 Moleküle ge Substanz vorhanden, in dem Dampf dagegen n' Moleküle des Lösungsm und n_1' Moleküle der gelösten Substanz, so sind die numerischen Concentrati

$$h = \frac{n}{n + n_1}, \qquad h_1 = \frac{n^1}{n + n_1}, \qquad h' = \frac{n'}{n' + n_1'}, \qquad h_1' = \frac{n_1'}{n' + n_1'}.$$

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung ist dann

$$h^{\nu} h_1^{\nu_1} h'^{\nu'} h_1'^{\nu_1'} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu'\varphi' + \nu_1'\varphi_1')}.$$

Es kann hier sowohl aus dem Lösungsmittel, wie aus der gelösten Sub ein Theil in Dampf übergehen.

Im ersten Fall ist $\nu = -1$, $\nu_1 = 0$, $\nu' = +1$, $\nu_1' = 0$.
Im zweiten Fall ist $\nu = 0$, $\nu_1 = -1$, $\nu' = 0$, $\nu_1' = +1$.

---

1) OSTWALD, Lehrbuch ibidem, pag. 741.

Also sind im Gleichgewicht die beiden Bedingungen erfüllt

$$\frac{h'}{h} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi' - \varphi)}$$

$$\frac{h'_1}{h_1} = \psi_1(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi'_1 - \varphi_1)}.$$

Da $\frac{h'}{h} = \frac{1 + \frac{n_1}{n}}{1 + \frac{n'_1}{n'}}$ ist und der Voraussetzung nach $\frac{n_1}{n}$ und $\frac{n'_1}{n'}$ sehr klein sind, so schreiben sich die beiden Gleichungen, wenn man zu den Logarithmen übergeht

$$\frac{n'_1}{n'} - \frac{n_1}{n} = \frac{\varphi' - \varphi}{HT}$$

$$log\left(\frac{h'_1}{h'}\right) = \frac{1}{HT}(\varphi_1 - \varphi'_1).$$

Ueber die Vergleichung dieser Formeln mit der Erfahrung, s. PLANCK[1]) und WINKELMANN[2]).

5) Wärmetönung bei der Auflösung von Salzen.

44) Das erste Beispiel der Berechnung eines thermochemischen Processes aus der mechanischen Wärmetheorie gab KIRCHHOFF[3]), indem er die Wärmemenge berechnete, welche bei der Auflösung eines Salzes in Wasser frei wird oder zugeführt werden muss.

Zu diesem Zweck dachte er sich folgenden Kreisprocess ausgeführt, der vollständig bei einer und derselben Temperatur T verlaufen soll.

Zu Anfang mögen w Kilo Wasser und s Kilo Salz getrennt vorhanden sein.

Der erste Schritt besteht nun darin, dass man das Salz in das Wasser schüttet. Es entsteht eine gewisse positive oder negative Wärmemenge Q, welche die Temperatur der Lösung erhöhen oder erniedrigen würde, wenn man sie nicht ableitet. Es soll diese Ableitung in ein Reservoir von der Temperatur T vorgenommen werden (eventuell Zuführung der Wärme aus dem Reservoir). Man hat nun die Salzlösung bei der Temperatur T. Diese hat bei dieser Temperatur eine gewisse Spannung des gesättigten Wasserdampfs μ, welche kleiner ist, als die Spannung P über reinem Wasser.

Der zweite Schritt besteht darin, dass man bei derselben Temperatur T durch Vergrösserung des Dampfraumes das gesammte Wasser in gesättigten Wasserdampf überführt. Dabei leistet der Dampf nach aussen eine gewisse Arbeit A_1 und es wird ihm eine Wärmemenge q_1 zugeführt.

Der dritte Schritt besteht darin, dass man durch weitere Ausdehnung des Volumens den Wasserdampf ungesättigt macht und ihn schliesslich so weit verdünnt, dass er ein ideales Gas ist. Dabei leistet das Gas eine zweite Arbeit A_2 und erfordert die Zufuhr einer Wärmemenge q_2 Nun schiebt man eine Scheidewand zwischen das Salz und das ideale Gas.

Der vierte Schritt besteht darin, dass man den idealen Wasserdampf comprimirt, bis das erste Tröpfchen Wasser sich condensirt, d. h. bis der Wasserdampf den Druck P bekommt. Dabei muss an dem Gas Arbeit B_2 geleistet werden und er giebt eine Wärmemenge r_2 ab.

1) PLANCK, OSTW. Zeitschr. 2, pag. 405. 1888.
2) WINKELMANN, WIED. Ann. 39, pag. 1. 1890.
3) KIRCHHOFF, ges. Abh. pag. 454.

Der fünfte Schritt besteht darin, dass man durch weitere Verkleinerung des Volumens den Wasserdampf ganz condensirt. Dabei wird eine Arbeit B_1 verbraucht und eine Wärmemenge r_1 abgegeben.

Zum Schluss ist also Wasser und Salz getrennt, der Kreisprocess ist geschlossen.

Dieser Kreisprocess ist im Ganzen nicht umkehrbar. Denn wenn man umgekehrt das Wasser zunächst in ein ideales Gas überführt und dann allmählich über dem Salz condensirt, so erhält man die Salzlösung, aber man hat nun kein Mittel, das Salz von dem Wasser bei derselben Temperatur wieder zu trennen.

Daher ist auf diesen Process im Ganzen nur der erste, nicht aber der zweite Hauptsatz (in der Form der Gleichung) anwendbar. Wohl aber können für die einzelnen umkehrbaren Theile des Processes, nämlich die Verdampfung und Condensation beide Hauptsätze angewendet werden.

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung, da Q die entzogene Wärmemenge bedeutet

$$-Q + q_1 + q_2 - r_1 - r_2 = A_1 + A_2 - B_2 - B_1.$$

Wir wollen annehmen, dass wir 1 Kilo Salz haben und so viel Wasser, w Kilo, dass wir gerade eine gesättigte Salzlösung erhalten. Wir bekommen dann die Wärmetönung bei der Bildung einer gesättigten Salzlösung Nun ist

$$A_1 = \int p\,dv = \mu \int dv.$$

Bezeichnet x die in einem Moment der Verdampfung vorhandene Dampfmenge, s' das specifische Volumen des gesättigten Dampfes beim Druck μ und σ' das der Salzlösung, so ist

$$v = (w + 1 - x)\sigma' + xs' = x(s - \sigma') + (w + 1)\sigma'$$
$$dv = dx(s' - \sigma')$$

und das Integral geht von $x = 0$ bis $x = w$, also

$$A_1 = \mu w (s' - \sigma').$$

Die Wärmemenge q_1 zur Verdampfung von w Kilo Wasser auf umkehrbarem Wege ist

$$q_1 = w\rho' = wT(s' - \sigma')\frac{d\mu}{dT},$$

wobei ρ' die Verdampfungswärme beim Druck μ' bedeutet.

Ferner nehmen wir zur Berechnung von A_2 an, dass der Dampf bis zu einem grossen Volumen v ausgedehnt wird und dass derselbe, da er überhitzt ist, dabei sich wie ein ideales Gas verhält. Dann ist der Druck dieses Dampfes $f = \frac{wRT}{v}$, also

$$A_2 = wRT\int_{s'}^{\mathsf{v}} \frac{dv}{v} = wRT \log \frac{s'}{\mathsf{v}}.$$

Genau ebenso gross ist aber die Wärmemenge q_2, da das Gas als ideales vorausgesetzt wird.

Die Arbeit B_2 ist entsprechend, wenn s das spec. Volumen des Wasserdampfgases beim Druck P bedeutet

$$B_2 = wRT\int_{s}^{\mathsf{v}} \frac{dv}{v} = wRT \log \frac{s}{\mathsf{v}}.$$

Genau ebenso gross ist die Wärmemenge r_2.

Die Arbeit B_1 endlich ist

$$B_1 = P\int dv = Pw(s-\sigma)\int_0^1 dx = P(s-\sigma)w.$$

Die Wärmemenge r_1 ist $r_1 = w\rho = wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT}$.

Also erhalten wir, da $q_2 = A_2$ und $r_2 = B_2$ ist

$$Q = P(s-\sigma)w - \mu(s'-\sigma')w + wT(s'-\sigma')\frac{d\mu}{dT} - wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT}.$$

In dieser Gleichung kann man zunächst $\sigma' = \sigma$ setzen, d. h. das specifische Volumen der Salzlösung σ' gleich dem des reinen Wassers setzen, wobei man also die Volumenänderung bei der Auflösung vernachlässigt, und kann ferner σ gegen s vernachlässigen. Dann wird

$$Q = (Ps - \mu s')w + wT\left(s'\frac{d\mu}{dT} - s\frac{dP}{dT}\right).$$

Soweit ist die Gleichung noch streng. Nimmt man nun an, was von der Wahrheit bei niedrigen Temperaturen nicht sehr abweicht, dass der Wasserdampf, auch der gesättigte, dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz folgt, so ist

$$Ps = \mu s' = RT$$

und

$$s = \frac{RT}{P} \qquad s' = \frac{RT}{\mu},$$

also

$$Q = wRT^2\left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT} - \frac{1}{P}\frac{dP}{dT}\right) = wRT^2\frac{d}{dT}\left(\log\frac{\mu}{P}\right).$$

Dies ist die KIRCHHOFF'sche Gleichung. Man sieht, dass sie einfach darauf hinauskommt, dass Q gleich der Differenz der Verdampfungswärmen beim Druck μ und beim Druck P gesetzt wird, wozu noch die Arbeit $(Ps - \mu s')w$ kommt, die der Arbeit entspricht, welche durch die Compression des Gases von s nach s' geleistet wird, wenn das Gas nicht dem MARIOTTE'schen Gesetz entspricht.

Diese Gleichung entspricht der Erfahrung nicht besonders[1]). Der Grund ist bisher unbekannt.

6) Salzlösungen beliebiger Concentration.

45) Für nicht sehr verdünnte Salzlösungen, die den oben pag. 508 angeführten Bedingungen nicht genügen, lässt sich das thermodynamische Potential bisher nicht explicite darstellen als Function der Concentrationen. Dasselbe wird dann eine complicirte Function derselben. Man kann aber in folgender Weise, die zuerst von HELMHOLTZ[2]) angegeben, dann von DUHEM[3]) ausführlich benutzt wurde, einige Eigenschaften der Salzlösungen, namentlich die Fragen nach der grösseren oder geringeren Lösung von verschiedenen Salzen in derselben oder in verschiedenen Flüssigkeiten behandeln.

Es sei eine Salzlösung gegeben, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthalten. Das Verhältniss $h = \frac{n}{n+n_1}$ nennen wir wieder die nume-

---

1) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 103, pag. 177. 1858; 104, pag. 612. 1858. — WÜLLNER, POGG. Ann. 104, pag. 478. 1858. — ARONS, WIED. Ann. 25, pag. 408. 1885. — DUHEM, OSTW. Z. 2, pag. 568. 1888.

2) HELMHOLTZ, Ges. Abh. II, pag. 987.

3) DUHEM, le potentiel thermodyn., pag. 32.

rische Concentration. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems werden wir setzen können

$$\Phi = nG + n_1 F_1,$$

wo G und F_1 aber nicht etwa die Bedeutung des thermodynamischen Potentials von 1 Molekül Wasser, resp. Salz haben. Wenn die Menge des Wassers und des Salzes λ mal so gross wird, so haben wir ein System, dessen Potential ist

$$\lambda\Phi = \lambda nG + \lambda n_1 F.$$

Daraus folgt, dass Φ eine Function des ersten Grades von n und n_1, dass also G und F nicht mehr von n und n_1 explicite, sondern nur von $h_1 = \frac{n^1}{n+n_1}$ oder von $h = \frac{n}{n+n_1}$ abhängen können, die aber in der Beziehung stehen, dass $h + h_1 = 1$ ist.

Es ist

$$G = \frac{\partial \Phi}{\partial n}, \qquad F_1 = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1}.$$

Bei wachsender Verdünnung wächst G und nimmt F_1 ab. Es seien nämlich 2 Systeme gegeben

1) ein System mit $n + dn$ Mol. Wasser und n_1 Mol. Salz

2) „ „ „ $n - dn$ „ „ „ n_1 „ „

Die thermodynamischen Potentiale sind

$$\Phi_1 = \Phi + \frac{\partial \Phi}{\partial n} dn + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} dn^2 + \ldots$$

$$\Phi_2 = \Phi - \frac{\partial \Phi}{\partial n} dn + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} dn^2 - \ldots$$

Beide zusammen haben also ein Potential

$$\Phi_1 + \Phi_2 = 2\Phi + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n^2} dn^2 + \ldots . = 2\Phi + \frac{\partial G}{\partial n} dn^2.$$

Bringt man beide zusammen, so sind sie nicht im Gleichgewicht, sondern vermischen sich und bilden eine einzige Lösung mit 2 Φ. Dabei nimmt also das thermodynamische Potential ab um

$$\Phi_1 + \Phi_2 - 2\Phi = \frac{\partial G}{\partial n} dn^2,$$

und da diese Abnahme positiv sein muss, so folgt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{n_1} > 0.$$

Ebenso kann man zeigen, dass $\left(\frac{\partial F_1}{\partial n}\right)_{n_1} < 0$ ist, wobei der Index angeben soll, dass n_1 constant erhalten bleiben soll. Daraus folgt, G nimmt ab, wenn h_1 wächst, und F_1 nimmt zu, wenn h_1 wächst.

46) Besteht also ein System aus m Molekülen festen Salzes und einer Salzlösung desselben Salzes, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthält, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht folgende. Es sei $\Omega(p, T)$ das thermodynamische Potential von 1 Molekül des festen Salzes (eine Function von p und T allein), so ist das thermodynamische Potential des ganzen Systems

$$\Psi = m\Omega + nG + n_1 F_1.$$

Irgend eine Aenderung des Systems kann nur darin bestehen, dass die Zahl m um dm, und n_1 um dn_1 wächst. Da $dn_1 = - dm$ sein muss, so folgt als Zunahme des thermodynamischen Potentials

$$d\Psi = (F_1 - \Omega)\, dn_1.$$

Im Falle des Gleichgewichts muss also

$$F_1 - \Omega = 0,$$

ler ausgeschrieben

$$F_1 (h_1, p, T) - \Omega (p, T) = 0$$

in. Dies giebt eine Gleichung

$$h_1 = f(p, T),$$

elche die Concentration der Lösung im Falle des Gleichgewichts als Function n p und T darstellt. Es ist dies die Gleichung der Löslichkeitscurve.

47) Sind 2 Salzlösungen, welche dasselbe Salz, aber verschiedene Lösungsittel enthalten, in Berührung gebracht, und ist das thermodynamische Potential r beiden Lösungen

$$\Phi = n G + n_1 F_1$$
$$\Phi' = n' G' + n'_1 F'_1,$$

) G und F Functionen von $h = \frac{n_1}{n + n_1}$, und G' und F' Functionen von $= \frac{n_1'}{n' + n_1'}$ sind, so kann eine Veränderung dadurch geschehen, dass Salz n der ersten Lösung in die zweite übergeht, oder umgekehrt, d. h. dass

$$dn_1 = - dn'_1$$

. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist also

$$(F_1 - F'_1) = 0$$

ler

$$\varphi(h_1) = \varphi'(h').$$

Bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur ist also das Verhältniss r Concentration bestimmt.

Ist ausserdem noch festes Salz mit beiden Flüssigkeiten in Berührung, so t das gesammte Potential

$$\Psi = m\Omega + nG + n_1 F_1 + n' G' + n'_1 F'_1.$$

Aendern sich alle Grössen um $dm, dn, dn_1 \ldots$ u. s. f., so ist zum Gleichewicht nöthig, dass

$$\Omega dm + G dn + F_1 dn_1 + G' dn' + F'_1 dn'_1 = 0$$

it. Setzen wir für $dm, dn \ldots\ldots$ die kleinsten möglichen Zahlen, wie oben, lso

$$dm : dn : dn_1 \ldots = \mu : \nu : \nu_1 : \nu' : \nu'_1$$

so wird die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu\Omega + \nu G + \nu_1 F_1 + \nu' G' + \nu'_1 F'_1 = 0.$$

Es können hier drei verschiedene Aenderungen vor sich gehen

$$\begin{array}{lllll} \mu = -1 & \nu_1 = +1 & \nu = 0 & \nu' = 0 & \nu'_1 = 0 \\ \mu = -1 & \nu'_1 = +1 & \nu = 0 & \nu' = 0 & \nu_1 = 0 \\ \nu_1 = -1 & \nu'_1 = +1 & \mu = 0 & \nu' = 0 & \nu'_1 = 0. \end{array}$$

Zum Gleichgewicht sind also die drei Gleichungen nöthig

$$(F_1 - \Omega) = 0$$
$$(F'_1 - \Omega) = 0$$
$$F_1 - F'_1 = 0.$$

Die letzte folgt aus den beiden ersten und die ersten beiden geben an, dass sich jede Flüssigkeit so vollständig sättigt, als ob die andere nicht vorhanden wäre.

48) Haben wir 2 Salze in einer Flüssigkeit aufgelöst und sind n_1, n_2 und n die Molekülzahlen der Salze 1 und 2 und des Lösungsmittels, so kommen die beiden Concentrationen in Betracht

$$h_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2} \qquad h_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2}$$

und das thermodynamische Potential der ganzen Lösung lässt sich setzen

$$\Phi = nG + n_1 F_1 + n_2 F_2.$$

Darin sind G, F_1, F_2 Functionen von p_1, T_1, h_1, h_2.

Daraus lassen sich dann wieder eine Reihe Folgerungen ziehen. In derselben Weise kann man weiter gehen. Wenn man eine Lösung zweier Salze AB und CD hat, die zu doppelter Umsetzung in AC und BD Veranlassung geben, so wird man ein System zu betrachten haben, das aus einem Gemisch der 4 festen Salze AB, AC, CD, BD besteht und aus einer Lösung, die die 4 Salze aufgelöst enthält. Sind n_1, n_2, n_3, n_4 die Molekülzahlen dieser Salze in der Lösung, n die des Wassers, m_1, m_2, m_3, m_4 die des festen Gemisches der festen Salze, so wird das thermodynamische Potential des ganzen Systems in leicht verständlicher Schreibweise sein

$$\begin{aligned} \Psi = m_1 \Omega_1 + m_2 \Omega_2 + m_3 \Omega_3 + m_4 \Omega_4 \\ + nG + n_1 F_1 + n_2 F_2 + n_3 F_3 + n_4 F_4 \end{aligned}$$

worin Ω_1, Ω_2, Ω_3, Ω_4 nur von p und T, die Grössen G, F_1, F_2. F_3, F_4 aber ausser von p und T noch von den 4 Concentration ($N = n + n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ gesetzt)

$$h_1 = \frac{n_1}{N}, \quad h_2 = \frac{n_2}{N}, \quad h_3 = \frac{n_3}{N}, \quad h_4 = \frac{n_4}{N}$$

und zwar im Allgemeinen jede Function von allen vier h abhängen. Verhalten sich die Aenderungen der Molekülzahlen,

$$dm_1 : dm_2 : dm_3 : dm_4 : dn : dn_1 : dn_2 : dn_3 : dn_4 = \mu_1 : \mu_2 : \mu_3 : \mu_4 : \nu : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4,$$

so besteht Gleichgewicht, wenn für jede mögliche Veränderung ist

$$0 = \mu_1 \Omega_1 + \mu_2 \Omega_2 + \mu_3 \Omega_3 + \mu_4 \Omega_4 + \nu G + \nu_1 F_1 + \nu_2 F_2 + \nu_3 F_3 + \nu_4 F_4.$$

Die möglichen Aenderungen sind nun hier

1) $\mu_1 = -1 \quad \nu_1 = +1$; 2) $\mu_2 = -1 \quad \nu_2 = +1$; 3) $\mu_3 = -1 \quad \nu_3 = +1$
4) $\mu_4 = -1 \quad \nu_4 = +1$; 5) $\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = +1 \quad \nu_4 = +1$.

Man erhält daraus die Bedingungen des Gleichgewichts. Diese Formeln, die sich auf beliebig complicirte Fälle anwenden lassen, geben aber so lange nur formale Resultate, keine experimentell beobachtbaren Beziehungen, als nicht die Werthe der Functionen $G, F, \ldots$ explicite darzustellen sind.

VII. Weitere Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

Mit den in den vorstehenden Abschnitten besprochenen Erscheinungen ist die Anwendungsfähigkeit der thermodynamischen Grundsätze noch lange nicht erschöpft. Ausser auf eine Reihe minder wichtiger oder minder geklärter Phänomene sind die beiden Hauptsätze insbesondere auf elektrische und technische Probleme angewendet worden. Es kann auf diese, die zum Theil in anderen Abschnitten dieses Handbuches behandelt sind, nur hingewiesen werden.

1) Thermoelektricität,
s. Handbuch Bd. III, 1, pag. 387 ff.

2) Arbeits- und Wärmeerscheinungen in der Kette,
s. Handbuch Bd. III, 1, pag. 417 ff.

3) Theorie der Dampfmaschinen, der Kältemaschinen der Gas-
›toren.

Für die Theorie der ersten beiden Maschinen erschien das vorzügliche Werk von ZEUNER, Technische Thermodynamik Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1891. Ueber die Theorie der Gasmotoren s. das Werk von SCHÖTTLER über Gasmotoren.

4) Meteorologische Erscheinungen.

W. SIEMENS, WIED. Ann. 28, pag. 263. 1886.

W. v. BEZOLD, Berl. Akadber. 1888, pag. 485 u. 1183.

5) Capillarität.

Die Capillaritätserscheinungen auf Grund der beiden Hauptsätze sind behandelt von GIBBS, Thermodynamische Studien, pag. 258.

VAN DER WAALS, OSTW. Zeitschr. 13, pag. 657. 1894.

DUHEM, Compt. rend. 102, pag. 1548. 1886.

Einzelne Probleme, s.

R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 508. 1886.

WARBURG, WIED. Ann. 28, pag. 394. 1886.

STEFAN, WIED. Ann. 29, pag. 655. 1886.

V. v. LANG, Wien. Ber. 99, II a, pag. 809. 1891.

6) Hygroskopische Erscheinungen.

DUHEM, Journ. de phys. (2) 5, pag. 103. 1881.

7) Katalytische Erscheinungen.

TOMMASI, Rend. Lomb. (2) 11 fasc. 3. 1878.

8) Theorie der Kryohydrate.

PARKER, Phil. mag. (5) 25, pag. 406. 1888.

9) Thermodynamik des Turmalins und der Muskelcontraction.

RIECKE, WIED. Ann. 49, pag. 430. 1890.

10) Endothermische Reactionen.

PELLAT, Compt. rend. 107, pag. 34. 1888.

11) Elastische Körper.

PLANCK, München, ACKERMANN 1881.

12) Permanente Deformationen.

BRILLOUIN, Journ. de phys. (2) 7, pag. 148. 1888; Compt. rend. 106, pag. 416. 482. 537. 589. 1888.

13) Gesetz von DULONG und PETIT über Atomwärme.

MOUTIER, Bull. Soc. Philomath (7) 1, pag. 3. 1877.

WILLOTTE, Compt. rend. 89, pag. 540. 564. 1879.

GRAETZ.

Die kinetische Theorie der Gase.

Einleitung.

Stellt man sich, wie es die moderne Theorie thut, die Wärme als eine Art der Bewegung der kleinsten Körpertheilchen vor, so hat man sich unter der Wärmemenge, die in einem Körper enthalten ist, einen entsprechenden Betrag von kinetischer Energie zu denken, welchen die kleinsten Theilchen des Körpers besitzen. Diese Energiemenge ist durch die Bewegungsform der kleinsten Theilchen bedingt. Zwar liegen bereits für die verschiedenen Aggregatzustände entsprechende Anschauungen über diese Bewegungsform vor, aber einer erweiterten und vertieften Bearbeitung hat sich vorläufig nur der gasförmige, zum Theil der flüssige Zustand zu erfreuen.

Diese Art, die Gase zu betrachten, nennt man, entsprechend den einleitenden Ausführungen, die »mechanische« oder »dynamische«, gewöhnlich aber die »kinetische« Theorie der Gase.

Als bedeutendsten Begründer derselben können wir mit Recht R. CLAUSIUS ansehen, welcher in seiner Abhandlung »Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen«[1]), die wichtigsten Erscheinungen, die wir am gasförmigen Zustand wahrnehmen, erklärt und zum Theil schon mathematisch behandelt.

Kurz zuvor, im Jahre 1856, veröffentlichte A. KRÖNIG die »Grundzüge einer Theorie der Gase«[2]). Wenn auch mit zum Theil fehlerhafter mathematischer Behandlung, sind in dieser Schrift doch die wichtigsten Eigenschaften der Gase genügend erklärt.

Beide Forscher entwickelten ihre im Wesentlichen übereinstimmenden Theorien ohne Kenntniss der vorhergegangenen einschlägigen Arbeiten, die mit Unrecht vollständig in Vergessenheit gerathen waren. Es sei, weil von besonders hervorragender Bedeutung, hier DANIEL BERNOULLI's Werk »Hydrodynamica« erwähnt, welches im Iahre 1738 erschien. In demselben ist in klarster Form die kinetische Anschauungsweise des Gaszustandes entwickelt[3]).

Neben HERAPATH (1821)[4]) und JOULE (1851)[5]) wurde noch eine ganze Reihe von Schriftstellern ausfindig gemacht, bei welchen sich Anfänge der Theorie nachweisen lassen[6]). Die Namen jener Forscher, welche sich mit dem weiteren Ausbau der Theorie beschäftigt haben, werden wir bei den entsprechenden Artikeln kennen lernen.

MAXWELL's Gesetz.

Die kleinsten Theilchen, aus welchen man sich einen Körper zusammengesetzt denkt, die sogen. Molekeln, sind im gasförmigen Zustand vollständig von einander getrennt und bewegen sich geradlinig vorwärts. Die Bewegungsrichtungen sind für ein ruhendes Gas über die Gesammtheit der Gasmolekeln im Raum gleichmässig vertheilt, so dass sich also nach jeder Richtung des Raums gleich viel Molekeln bewegen. Da man den Molekeln eine gewisse Ausdehnung zuschreiben muss, so sind natürlich Zusammenstösse derselben nicht ausgeschlossen; damit aber der Zustand des Gases unverändert bleibt, ist erforderlich, dass die Molekeln in Folge der Zusammenstösse weder in ihrer Durchschnittsgeschwindigkeit, noch in ihrer Durchschnittsbewegungsrichtung eine Aenderung erfahren. Um diesen Bedingungen Genüge zu thun, ist es am bequemsten, die Molekeln als vollkommen elastische Kugeln von gleicher Grösse und gleicher Masse anzusehen. Für deren Zusammenstoss gilt dann das Gesetz von der Erhaltung der gemeinsamen Bewegungsgrösse als auch der kinetischen Energie, und entsprechend dem Zustand vor dem Stoss ist auch nachher die Bewegung der Molekeln nach jeder Richtung des Raums gleich wahrscheinlich.

Anm: Im folgenden ist unter »CLAUSIUS Gasth.« »die kinetische Theorie der Gase von R. CLAUSIUS, 2. Aufl., Braunschweig 1889—1891« und unter »O. E. MEYER Gasth.« »die kinetische Theorie der Gase von O. E. MEYER, Breslau 1877« zu verstehen.

---

1) POGG. Ann. Bd. 100, pag. 353. 1857.

2) Zuerst als besondere Schrift bei A. W. HAGEN erschienen, dann in POGG. Ann. Bd. 99, pag. 315.

3) Siehe POGG. Ann. Bd. 107, pag. 490—494. 1859.

4) Annals of philosophy New series Vol. 1, pag. 273, 340, 401. 1821.

5) Mem. of the Manchester lit. and phil. society, 2. series, vol. 9, pag. 107; später im Phil. mag. 4, ser. vol. 14, pag. 211. 1857.

6) Siehe CLAUSIUS, Gasth., pag. 2 3.

Es genügt in den meisten Fällen, und es vereinfacht die mathematische Behandlung bedeutend — thatsächlich wurde es anfänglich von Seite der Forscher auch stets so gepflogen — wenn man allen Molekeln eine bestimmte Geschwindigkeit zuschreibt. Diese ist aber nur ein Mittelwerth aus allen möglichen Geschwindigkeiten, welche nach einem bestimmten Gesetz über die Molekeln vertheilt sein müssen, so dass für jeden Zeitpunkt immer einer gewissen Anzahl von Molekeln auch eine gewisse Geschwindigkeit zukommt. Nach Verlauf einer entsprechend langen Zeit wird eine Molekel alle möglichen Geschwindigkeiten besessen haben, da sie dann eine sehr grosse Zahl von Zusammenstössen mit andern Molekeln erfahren hat. Ersichtlichermaassen verhält sich die Zeit, während welcher eine Molekel eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt, zu der in Betracht gezogenen Gesammtzeit wie die Zahl der Molekeln, welche in einem gegebenen Augenblick diese Geschwindigkeit besitzen, zur Gesammtzahl der vorhandenen Molekeln.

Das Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten wurde für den Fall eines aus gleichartigen, einatomigen Molekeln bestehenden Gases, die sich bei einem Zusammenstoss wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, zuerst von J. Cl. MAXWELL aufgestellt und ungefähr in folgender Weise entwickelt[1]).

Die Componenten der Geschwindigkeit c einer Molekel, auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem bezogen, seien u, v, w, also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Componente nach der x-Axe zwischen u und $u + du$ liege, sei durch eine bestimmte Function $f(u)$ gegeben. In gleicher Weise sind dann für die y- und z-Axe die Wahrscheinlichkeiten, dass die Componenten zwischen v und $v + dv$ bezüglich w und $w + dw$ liegen, $f(v)$ und $f(w)$. Die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei Componenten gleichzeitig vorhanden sind, ist mithin $f(u) \cdot f(v) \cdot f(w)$. Da es aber willkürlich ist, in welcher Weise wir unser Coordinatensystem legen, so muss

$$f(u)f(v)f(w) = \varphi(u^2 + v^2 + w^2) \tag{2}$$

sein, wobei φ eine bestimmte Function von c^2 ist. Für ein bestimmtes c muss natürlich das Produkt $f(u)f(v)f(w)$ constant und daher dessen Differential

$$f'(u)f(v)f(w)du + f(u)f'(v)f(w)dv + f(u)f(v)f'(w)dw = 0$$

sein, welche Gleichung, durch $f(u)f(v)f(w)$ dividirt, in die Form

$$\frac{f'(u)}{f(u)}du + \frac{f'(v)}{f(v)}dv + \frac{f'(w)}{f(w)}dw = 0$$

übergeht. Ferner erhalten wir durch Differentiation der Gleichung (1)

$$udu + vdv + wdw = 0,$$

mithin auch

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u\right]du + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v\right]dv + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w\right]dw = 0,$$

unter λ einen constanten Faktor verstanden. Wegen der Willkür unserer obigen Annahmen kann diese Gleichung nur bestehen, wenn

---

[1]) Phil. mag. (4) 19, pag. 22, 1860.

$$\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u = 0,$$
$$\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v = 0,$$
$$\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w = 0$$

ist. Die leicht durchzuführende Integration dieser Gleichungen ergiebt nun

$$lf(u) = -\frac{\lambda}{2}u^2 + = lA,$$

unter A eine Constante verstanden, und weiter

$$f(u) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}u^2}.$$

In gleicher Weise ist

$$f(v) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}v^2},$$
$$f(w) = Ae^{-\frac{\lambda}{2}w^2}.$$

A ist natürlich eine unendlich kleine Grösse, da ja die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Falls bei unendlich viel möglichen Fällen unendlich klein sein muss. Wir können daher $A = Bdu$ setzen. Schreiben wir ferner

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{\alpha_2},$$

so wird

$$f(u) = Be^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}du.$$

Da nun immer die Summe der Wahrscheinlichkeit der günstigen und der Wahrscheinlichkeit der ungünstigen Fälle gleich Eins ist, so muss auch

$$B\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}du = 1$$

sein, da ja die Geschwindigkeitscomponente von u alle möglichen Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen kann, und unser Integral dann einfach die Summe aller Wahrscheinlichkeiten darstellt. Selbstverständlich ist auch

$$B\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}dv = 1.$$

Daraus folgt aber auch durch Multiplikation beider Gleichungen

$$B^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2+v^2}{\alpha^2}}du\,dv = 1\,.$$

Setzen wir nun

$$\frac{u}{\alpha} = x, \quad \frac{v}{\alpha} = y,$$

so wird unsere Gleichung

$$B^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}dx\,dy = 1.$$

Betrachten wir x und y als Coordinaten eines ebenen, rechtwinkligen Coordinatensystems, so können wir sie in Polarcoordinaten verwandeln, indem wir

$$x^2 + y^2 = r^2,$$
$$dx\,dy = r\,dr\,d\varphi$$

setzen. Dadurch verwandelt sich unser Integral in

$$B^2\alpha^2\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy = B^2\alpha^2\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} e^{-x^2}\,r\,dr\,d\varphi,$$

ei sich die Grenzen 0 und ∞ auf den Radiusvector r, 0 und 2π auf φ be-
en. Zuerst nach φ und dann nach r integrirt, ergiebt dies

$$2\pi B^2\alpha^2\int_0^{\infty} e^{-r^2}\,r\,dr = -\Big[\pi B^2\alpha^2 e^{-r^2}\Big]_0^{\infty} = \pi B^2\alpha^2 = 1,$$

hin

$$B = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}$$

l

$$f(u) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}\,du\,,$$

$$f(v) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\,dv\,,$$

$$f(w) = \frac{1}{\alpha\sqrt{\pi}}\,e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}}\,dw\,.$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei Componenten u, v, w gleichzeitig treten, erhalten wir demnach

$$f(u)f(v)f(w) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3}\,e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}}\,du\,dv\,dw.$$

Da es in der Regel nicht so sehr von Interesse ist, die Wahrscheinlichkeit risser Componenten, als vielmehr die Wahrscheinlichkeit einer gewissen abso-n Geschwindigkeit zu kennen, so wollen wir wiederum u, v, w als die ımcoordinaten der absoluten Geschwindigkeit c ansehen, sodass also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

l

$$du\,dv\,dw = c^2 dc\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi$$

d, wenn ϑ der Winkel ist, welchen c mit der z-Axe, und φ jener, welchen Projection von c in der $(x\,y)$-Ebene mit der x-Axe einschliesst. Daraus gt dann für die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit c von ganz be-nmter Richtung

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3}\,e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}c^2 dc\,\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi.$$

Sehen wir jedoch von der Richtung der Geschwindigkeit c ab, so erhalten r die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens, wenn wir nach ϑ von 0 bis π, ch φ von 0 bis $2\,\pi$, das heisst über den ganzen Raum integriren. Auf diese eise ergiebt sich schliesslich

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}\alpha^3}\,c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}dc\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\sin\vartheta\,d\vartheta\,d\varphi = \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3}\,c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}dc.$$

Dieser Ausdruck ist mithin die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel eine eschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt; oder wenn wir eine sehr grosse hl N von Molekeln in Betracht ziehen, so ist die Zahl jener, welche eine eschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen,

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi}\alpha^3}\,c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}dc. \tag{3}$$

Fragen wir nach der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, so brauchen wir ss jenen Werth von c suchen, für welchen unser Ausdruck (3) ein Maximum

wird. Bilden wir daher den Differentialquotienten dieses Ausdrucks nach c u setzen ihn gleich Null, so ergiebt sich

$$c = \alpha.$$

α bedeutet also nichts anderes als die wahrscheinlichste Geschwindigk welche unter den N Gasmolekeln vorkommt.

Für die Wahrscheinlichkeit anderer Geschwindigkeiten finden wir, dass m wachsendem c dieselbe sehr rasch abnimmt, so dass für $c = 3\alpha$ sie schon klein wird, dass sie gar nicht mehr in Betracht kommt. Dasselbe findet si bei Geschwindigkeiten, welche kleiner als α sind. Dafür, dass eine Mole eine unendlich kleine Geschwindigkeit hat, d. h. dass sie ruht, erhalten wir Wahrscheinlichkeit Null, ebenso für unendlich grosse Geschwindigkeiten. zeigt sich also, dass weitaus die meisten Molekeln Geschwindigkeiten besitze welche wenig von der wahrscheinlichsten abweichen, so dass man in den meist Fällen, wie wir später öfter zu bemerken Gelegenheit haben werden, kein erheblichen Fehler begeht, wenn man allen Molekeln dieselbe Geschwindigke ertheilt.

Der wahrscheinlichste Werth ist natürlich nicht mit dem Mittelwerth d Geschwindigkeit zu verwechseln. Diesen erhalten wir, wenn wir alle möglich Werthe der Geschwindigkeit addiren und durch die Zahl derselben dividir Zu dem Zweck brauchen wir also bloss den Ausdruck (3) mit c zu multiplicire zwischen den Grenzen $c = 0$ und $c = \infty$ zu integriren und durch N zu di diren. Also

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}dc = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^3 e^{-x^2}dx = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}}\left[-\frac{x^2 e^{-x^2}}{2} + \int_0^\infty x e^{-x^2}dx\right] = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

wenn wir $\frac{c}{\alpha} = x$ setzen. Es ist mithin die mittlere Geschwindigkeit grösser al die wahrscheinlichste.

Bilden wir noch den Mittelwerth von c^2. Derselbe wird sein

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\,\alpha^3}\int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}}dc = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}dx = \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty x^2 e^{-x^2}dx = \frac{3\alpha^2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-x^2}dx = \frac{3\alpha^2}{2},$$

indem

$$\int_0^\infty e^{-x^2}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

ist, was sich leicht nachweisen lässt, wenn man nach dem Obigen überlegt, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)}dx\,dy = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx\right]^2 = \left[2\int_0^\infty e^{-x^2}dx\right]^2 = \pi$$

ist. Der Mittelwerth von c^2 ist also grösser, als das Quadrat des Mittelwerths von c, da ja $\frac{3}{2} > \frac{4}{\pi}$ ist. Wir haben also zu beachten, dass der Grösse nach zuerst der Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrats, dann das Quadrat des Mittelwerths der Geschwindigkeit und hierauf erst das der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit kommt.

Was wir hier für ein einfaches Gas mit einatomigen Molekeln abgeleitet haben, gilt auch für Gase mit mehratomigen Molekeln, sowie für Gasgemische.

letztere wollen wir noch auf einen ebenfalls schon von MAXWELL[1]) her-
renden wichtigen Satz hinweisen. Haben wir zwei verschiedene Gase
mischt, so bewirken die gegenseitigen Zusammenstösse der
lekeln, dass jede Molekel im Mittel dieselbe kinetische Energie
sitzt. Beim Zusammenstoss zweier vollkommen elastischer Kugeln von ver-
hiedener Masse werden nur jene Geschwindigkeitscomponenten geändert, welche
der Richtung des Stosses liegen[2]). Seien dieselben vor dem Zusammenstoss
r die Massen m und M bezüglich p und P, nach demselben p' und P', so
t nach den Sätzen von der Erhaltung des Schwerpunkts und der kinetischen
ergie

$$mp + MP = mp' + MP'$$
$$\frac{mp^2}{2} + \frac{MP^2}{2} = \frac{mp'^2}{2} + \frac{MP'^2}{2}.$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir

$$\frac{MP'^2}{2} - \frac{mp'^2}{2} = \left[\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1\right]\left(\frac{mp^2}{2} - \frac{MP^2}{2}\right) + \frac{4Mm(M-m)Pp}{(M+m)^2}.^{3)}$$

Da nun P und p ebenso gut positiv als negativ sein kann, so folgt daraus,
ss das letzte Glied im Mittel gleich Null ist. Wir erhalten daher

$$\frac{MP'^2}{2} - \frac{mp'^2}{2} = \left[\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1\right]\left(\frac{mp^2}{2} - \frac{MP^2}{2}\right).$$

Da wir $M > m$ setzen, so ist

$$\frac{8Mm}{(M+m)^2} - 1 < 1.$$

Führen wir das nämlich weiter aus, so

$$\frac{4Mm}{(M+m)^2} < 1,$$
$$4Mm < M^2 + 2Mm + m^2,$$
$$2Mm < M^2 + m^2.$$

Setzen wir schliesslich

$$M = m + \mu,$$

erhalten wir

$$0 < \mu,$$

as zu beweisen war. Daraus folgt der wichtige Schluss, dass in Folge der
sammenstösse der Unterschied der kinetischen Energieen der Molekeln immer
einer wird, dass also in einem Gasgemenge die Molekeln der verschiedenen
ase im Mittel dieselbe kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung haben,
n Satz, der schon von CLAUSIUS ausgesprochen wurde[4]).

Das, was wir über den Vertheilungszustand der Molekulargeschwindigkeiten
esagt haben, möge genügen. Nächst MAXWELL befasste sich mit der Weiter-
earbeitung dieses Gegenstandes, der eine ziemlich umfangreiche Literatur auf-
reist, besonders L. BOLTZMANN, welcher die Frage zuerst in allgemeinster Form
ngriff und sowohl innere als äussere Kräfte, welche auf die Molekeln wirken,
Betracht zog.

---

[1]) L. c., pag. 25.
[2]) Siehe Bd. I, pag. 293.
[3]) Siehe auch v. LANG, Theoret. Phys. 2. Aufl., pag. 691.
[4]) POGG. Ann. 100, pag. 370. 1857.

Anm. Zur Orientirung über die Literatur dieses Gegenstandes mögen folgende An dienen.

J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 19, pag. 19; (4) 35, pag. 129, 185. — Cambridge Trans. 13, part 3, pag. 547.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 58, pag. 517; 63, pag. 397; 66, pag. 275; 72, pag. 74, pag. 503; 77, pag. 373; 78, pag. 7; 84, pag. 136; 44, pag. 891. — Phil. Mag. (5 pag. 305; (5) 35, pag. 153. — WIED. Ann. 8, pag. 653; 11, pag. 529.

J. LOSCHMIDT, Wien. Ber. 75, pag. 287; 77, pag. 209.

O. E. MEYER, Gasth. 31, pag. 259. — WIED. Ann. 7, pag. 317; 10, 296.

P. G. TAIT, Phil. Mag. (5) 21, pag. 343, 433; 25, pag. 38, 172. — Proc. Roy. Edinb. 13, pag. 21; 15, pag. 140.

S. H. BURBURY, Phil. Mag (5) 21, pag. 481; 25, pag. 129; 30, pag. 298; 37, pag

N. PIROGOW, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (4) 18, pag. 93; 21, pag. 44; (5 pag. 76; (8) 17, pag. 281; 18, pag. 295. – EXNER's Rep. Phys. 27, pag. 515.

L. NATANSON, WIED. Ann. 33, pag. 683; 34, pag. 970.

H. A. LORENTZ, Wien. Ber. 95, pag. 115.

W. BURNSIDE, Trans. Roy. Soc. Edinb. (2) 33, pag. 501.

Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 32, pag. 424; 33, pag. 356.

H. W. WATSON, A Treatise on the kinetic theory of Gases. Oxford, Carendon Press Nature 45, pag. 512; 46, pag, 29, 76.

— und S. H. BURBURY, Nature 46, pag. 100.

E. P. CULVERWELL, Nature 46, pag. 76.

F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467.

Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) 33, pag. 466.

A. H. LEAHY, Proc. Cambr. 7, pag. 322.

C. CELLERIER, Arch. Genèv. (3) 6, pag. 337.

J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. 12, pag. 201.

J. WISCHNEGRADSKY, Nachr. d. Petersb. technol. Inst. 1880—81. St. Petersburg pag. 321.

J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. 39, pag. 23.

J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) 25, pag. 165.

B. W. STANKEWITSCH, WIED. Ann. 29, pag. 153.

Mittlere Weglänge.

Wie wir bereits wissen, kann eine Molekel ihren Weg nicht ung zurücklegen; haben wir ja gerade die Zusammenstösse der Molekeln als Ur eines bestimmten Vertheilungszustandes der Geschwindigkeiten hingestellt liegt daher daran, zu erfahren, wie viel Zusammenstösse eine Molekel im I in der Secunde erfährt, und wie gross der mittlere Weg ist, welchen die Mo zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen zurücklegt. Der welcher diese Frage löste, war CLAUSIUS[1]), dem wir auch im grossen G folgen wollen.

Ein Punkt bewege sich mit der Geschwindigkeit u in einem allsei schlossenen Raum, legt daher in der unendlich kleinen Zeit dt den Weg zurück. Mit welcher Wahrscheinlichkeit trifft auf diesem unendlich kleinen der Punkt das Element der Begrenzungsfläche des Raums ds? Die Frage l dieselbe, wenn der Punkt ruht, und der Raum sich in entgegengesetzter Ric bewegt. Das Flächenelement ds besitzt dabei als Spur einen unendlich kl prismatischen Raum von der Länge udt und dem Querschnitt $ds\cos\vartheta$, ϑ der Winkel ist, welchen die Flächennormale mit der Bewegungsrichtung schliesst. Die Wahrscheinlichkeit nun, dass unser Punkt in dem prismati

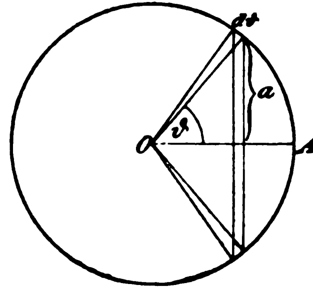
[1]) POGG. Ann. 105, pag. 239. 1858. — Ergänzungsbd. 7. — Gasth., pag. 46.

aum $u \cos\vartheta\, ds\, dt$ liegt, ist auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses. atürlich hat das nur einen Sinn für den Fall, dass sich unser Flächenelement gen das Innere des in Betracht gezogenen Raums bewegt, indem für die entgengesetzte Richtung die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses gleich ull ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt in dem unendlich kleinen aum liegt, ist aber gleich dem Quotienten aus diesem Raum und dem Gemmtraum W, innerhalb dessen sich der Punkt überhaupt bewegen kann, also

$$\frac{u \cos\vartheta\, ds\, dt}{W}.$$

Die Bewegungsrichtung unseres Punktes sei nun ganz willkürlich. Um jetzt ie Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses zu erhalten, haben wir für $\cos\vartheta$ den ittelwerth aus allen möglichen Winkeln zu nehmen.

Zu dem Zweck denken wir uns von einem Punkt nach allen Richtungen es Raumes Strahlen ausgehend. Um diesen Punkt schlagen wir eine Kugel om Radius Eins, so durchstechen unsere Strahlen ie Kugeloberfläche in gleichmässig vertheilten unkten. Strahl OA (Fig. 566) sei die Bewegungschtung unseres Punktes, so versinnlichen die andern trahlen alle möglichen Richtungen, welche die ormale des Flächenelements ds besitzen kann. t die Zahl aller Richtungen N, so liegen alle ne, welche mit OA einen Winkel zwischen ϑ nd $\vartheta + d\vartheta$ einschliessen, auf einer Kugelzone, die ir erhalten, wenn wir den Winkel ϑ um $d\vartheta$ wachsen nd das so erhaltene Peripherieelement $d\vartheta$ um OA tiren lassen. Die Fläche derselben ist dann —



(Fig. 566.)

$$2\pi a d\vartheta = 2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

nd die Zahl sämmtlicher Richtungen, welche zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, t mithin

$$2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta \cdot \frac{N}{4\pi} = \frac{N \sin\vartheta\, d\vartheta}{2},$$

a $\frac{N}{4\pi}$ die Zahl der Richtungen ist, welche die Flächeneinheit der Kugelorche treffen. Multipliciren wir diese Zahl mit $\cos\vartheta$ und integriren wir von $= 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, so haben wir die Summe sämmtlicher möglichen $\cos\vartheta$, indem negative $\cos\vartheta$ nach dem Obigen ausser Betracht fallen. Diese Summe, rch die Zahl N dividirt, ergiebt mithin den Mittelwerth von $\cos\vartheta$. Derselbe ird also

$$\frac{1}{2}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta = \frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2\vartheta}{2}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{4}.$$

Mithin ist die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt auf dem Wege $u\,dt$ mit em Flächenelement ds zusammenstösst, gleich

$$\frac{u\, ds\, dt}{4W}.$$

Wir sehen also, dass die Wahrscheinlichkeit einfach dem Flächenelement ds roportional ist. Wir erhalten daher die Wahrscheinlichkeit eines Anstosses für in beliebiges Stück der Oberfläche, also auch für die ganze Oberfläche S, wenn

wir an Stelle von ds das entsprechende Flächenstück einsetzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt in der Zeit dt daher überhaupt die Oberfläche des ihm zur Verfügung stehenden Bewegungsraumes trifft, ist

$$\frac{uS}{4W}dt.$$

Je grösser wir dt nehmen, desto wahrscheinlicher wird ein Zusammenstoss. Machen wir $dt = \tau$ so, dass

$$\frac{uS}{4W}\tau = 1$$

wird, also

$$\tau = \frac{4W}{uS},$$

so heisst das: τ ist die mittlere Zeit, innerhalb welcher der Punkt mit der Oberfläche zusammenstossen muss.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{uS}{4W}$$

ist mithin die Zahl der Zusammenstösse in der Secunde, wenn wir etwa voraussetzen, dass sich der Punkt beim Aufstossen auf die Begrenzungsfläche des Raumes wie eine unendlich kleine, vollkommen elastische Kugel verhält, welche gegen eine starre Wand fliegt. Da der Gesammtweg, welchen der Punkt in der Zeiteinheit zurücklegt, gleich u ist, so ist der mittlere Weg, welcher zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen zurückgelegt wird,

$$l = u\tau = \frac{4W}{S}.$$

Diese allgemeine Betrachtung wollen wir nun auf ein Gas anwenden, indem wir nach der mittleren Weglänge fragen, welche eine Molekel zurücklegt. Nehmen wir der Einfachheit halber vorerst an, alle Molekeln seien in Ruhe und gleichmässig im Raum vertheilt, während nur eine einzige sich in Bewegung befindet. Gleichzeitig wollen wir die Vorstellung, die Molekeln seien vollkommen elastische Kugeln, aufrecht erhalten. Ist ρ der Radius einer Molekel, so kann sich der Mittelpunkt der beweglichen Molekel dem Mittelpunkt einer ruhenden nicht weiter als auf $2\rho = \sigma$, d. i. auf den Durchmesser einer Molekel nähern. Unser Problem erfährt also keine Aenderung, wenn wir annehmen, sämmtliche ruhenden Molekeln wären Kugeln von doppeltem Radius — eine solche Kugel wollen wir die Wirkungssphäre einer Molekel nennen — während die bewegliche Molekel nur ein Punkt ist. Unsere Aufgabe hat sich jetzt auf die bereits oben gelöste reducirt. Ziehen wir die Volumeinheit, welche N Gasmolekeln enthalten soll, in Betracht, so ist diese, vermindert um das Volumen von N Wirkungsphären, der zur Bewegung freie Raum, während die Begrenzungsfläche dieses Raumes gleich der Oberfläche von N Wirkungssphären ist. Wir haben also zu schreiben

$$W = 1 - \frac{4\pi}{3}N\sigma^3,$$
$$S = N4\pi\sigma^2,$$

wonach die mittlere Weglänge der Molekel

$$l = \frac{1 - \frac{4\pi}{3}N\sigma^3}{\pi N\sigma^2} \qquad (4)$$

wird. Angenommen, dass das Volumen von N Wirkungssphären im Vergleich zur Volumeinheit verschwindend klein ist, so wird

$$l = \frac{1}{\pi N \sigma^2},$$

l die Zahl der Zusammenstösse in der Secunde

$$P = \pi N \sigma^2 u.$$

Etwas anders gestaltet sich die Formel, falls wir uns, wie es ja der Wirk-hkeit entspricht, sämmtliche Molekeln in Bewegung denken. Wiederum sei r Einfachheit halber vorerst angenommen, alle Molekeln besitzen dieselbe eschwindigkeit u. Unsere Formel muss dann lediglich insofern abgeändert erden, als für die absolute Geschwindigkeit u die mittlere relative Geschwindig-eit r, welche eine Molekel gegenüber den anderen besitzt, einzusetzen ist. ie Zahl der Zusammenstösse wird also

$$P = \pi N \sigma^2 r.$$

Dividiren wir den Weg u, welchen eine Molekel in der Zeiteinheit thatsäch-ch zurücklegt, durch die Zahl der Zusammenstösse, so haben wir wieder die ittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2} \cdot \frac{u}{r}. \tag{5}$$

Was nun die relative Geschwindigkeit r_1, welche zwei Molekeln gegen ein-nder besitzen, anbelangt, so erhalten wir dieselbe, wenn wir die Geschwindig-eiten als Strecken, welche den Winkel ϑ der Bewegungsrichtungen einschliessen, m einem Punkte aus auftragen und die Endpunkte derselben durch eine Ge-de verbinden. Diese Verbindungsgerade stellt dann in ihrer Länge die relative eschwindigkeit beider Molekeln dar. Es muss demnach

$$r_1^2 = u^2 + u^2 - 2u^2 \cos\vartheta = 2u^2(1 - \cos\vartheta)$$

in. Um nun den Mittelwerth sämmtlicher r_1 zu finden, gehen wir wieder nau so vor wie früher (pag. 527) bei der Bildung des Mittelwerths von $\cos\vartheta$. ir multipliciren also r_1 mit $\frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{2}$ und integriren, um alle möglichen ϑ zu nfassen, von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$, woraus sich der Mittelwerth

$$r = \int_0^\pi r_1 \frac{\sin\vartheta d\vartheta}{2} = u\int_0^\pi \sqrt{\frac{1-\cos\vartheta}{2}} \sin\vartheta d\vartheta = u\int_0^\pi \sin\frac{\vartheta}{2} \sin\vartheta d\vartheta$$

$$= 4u\int_0^\pi \sin^2\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\vartheta}{2}\, d\frac{\vartheta}{2} = 4u\left[\frac{\sin^3\frac{\vartheta}{2}}{3}\right]_0^\pi = \frac{4u}{3}$$

giebt. Mithin ist

$$\frac{u}{r} = \frac{3}{4}$$

id die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}. \tag{6}$$

Das ist die von CLAUSIUS entwickelte Formel, bei welcher also keine Rück-cht auf den Vertheilungszustand der Geschwindigkeiten genommen ist.

Beachten wir das MAXWELL'sche Geschwindigkeitsgesetz, so gestaltet sich e Rechnung folgendermaassen. Haben zwei Molekeln die Geschwindigkeiten bezüglich v, und schliessen ihre Bewegungsrichtungen den Winkel ϑ ein, so : die relative Geschwindigkeit

$$r_1 = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta}.$$

Den Mittelwerth von r_1 finden wir nach der oben angeführten Weise. Also

$$r = \int_0^\pi r_1 \frac{\sin\vartheta d\vartheta}{2} = \frac{1}{2}\int_0^\pi \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta}\sin\vartheta d\vartheta = \frac{1}{6uv}\left[(u^2 + v^2 - 2uv\cos\vartheta)^{\frac{3}{2}}\right]_0^\pi.$$

Führen wir dies weiter durch, so haben wir zu unterscheiden, ob $u > v$ oder $u < v$. Da wir nämlich r immer als positive Grösse auffassen, so erhalten wir durch Einsetzung der Grenzen für den ersten Fall

$$r = \frac{3u^2 + v^2}{3u}, \tag{7}$$

für den zweiten Fall

$$r = \frac{3v^2 + u^2}{3v}. \tag{8}$$

Setzen wir $u = v$, so ergiebt sich natürlich aus beiden Formeln der bereits früher berechnete Werth

$$r = \frac{4}{3}u.$$

Etwas verwickelter wird die Rechnung für den Ausdruck $\frac{u}{r}$ in Gleichung (6), wenn wir das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten einführen. Es sind dann $\bar{u}$ und $\bar{r}$, die Mittelwerthe der absoluten bezüglich relativen Geschwindigkeiten, zu bilden. Was ersteren betrifft, so fanden wir bereits (pag. 524)

$$\bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Den Mittelwerth $\bar{r}$ der relativen Geschwindigkeiten r finden wir aus den Gleichungen (7) und (8), indem wir zuerst für eine bestimmte absolute Geschwindigkeit u einer Molekel den Mittelwerth der relativen Geschwindigkeiten berechnen und von dem so erhaltenen Ausdruck abermals das Mittel für sämmtliche u nehmen. Wir wissen, dass die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes v durch die Gleichung (pag. 523)

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha_3} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$$

gegeben ist. Das ist natürlich auch die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes r, wenn u constant bleibt und nur für v das Vertheilungsgesetz angenommen wird. Multipliciren wir daher r mit dieser Wahrscheinlichkeit und integriren zwischen den Grenzen 0 und ∞, so erhalten wir den entsprechenden Mittelwerth von r. Dabei ist zu beachten, dass für $v < u$ Gleichung (7), für $v > u$ Gleichung (8) zu nehmen ist. Unser Mittelwerth besteht daher aus zwei Integralen und besitzt die Form

$$\bar{r}_u = \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3}\left[\int_0^u \frac{3u^2 + v^2}{3u} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv + \int_u^\infty \frac{3v^2 + u^2}{3v} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv\right].$$

Durch theilweise Integration findet man ohne Schwierigkeit

$$\bar{r}_u = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}\alpha}\left(u + \frac{\alpha^2}{2u}\right)\int_0^u e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(u + \frac{\alpha^2}{2u}\right)\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx, \tag{9}$$

wenn wir $\frac{v}{\alpha} = x$ setzen.

Bezüglich der weiteren Lösung unserer Aufgabe wollen wir mit O. E. MEYER folgenden Weg einschlagen. Es ist

[1]) Gasth., pag. 295.

$$e^{-x^2} = 1 - \frac{x^2}{1} + \frac{x^4}{1\cdot 2} - \frac{x^6}{1\cdot 2\cdot 3} + \dots$$

her

$$\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx = \frac{u}{\alpha}\left(1 - \frac{1}{1}\cdot\frac{1}{3}\frac{u^2}{\alpha^2} + \frac{1}{1\cdot 2}\cdot\frac{1}{5}\frac{u^4}{\alpha^4} - \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot\frac{1}{7}\frac{u^6}{\alpha^6} + \dots\right).$$

Entwickeln wir ferner den Ausdruck $e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$ im ersten Glied der Gleichung (9) eine Reihe, so ergiebt sich ohne Schwierigkeit

$$\overline{r_u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\left(1 + \frac{1}{1}\cdot\frac{1}{1\cdot 3}\frac{u^2}{\alpha^2} - \frac{1}{1\cdot 2}\cdot\frac{1}{3\cdot 5}\frac{u^4}{\alpha^4} + \frac{1}{1\cdot 2\cdot 3}\cdot\frac{1}{5\cdot 7}\frac{u^6}{\alpha^6} - \dots\right).$$

Das wäre demnach die mittlere relative Geschwindigkeit, welche eine olekel von der absoluten Geschwindigkeit u gegenüber den andern Molekeln sitzt.

Beachten wir nun, dass für eine bestimmte Molekel die Geschwindigkeit u ı Lauf der Zeit alle möglichen Werthe annimmt, und dass die Wahrscheinlichit für ein bestimmtes u wiederum durch den MAXWELL'schen Ausdruck

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

geben ist, so erhalten wir schliesslich den Mittelwerth $\bar{r}$ der relativen Gehwindigkeit, welche eine Molekel gegenüber den anderen hat, wenn wir $\overline{r_u}$ it diesem Ausdruck multipliciren und von 0 bis ∞ integriren. Das führt zu ner Reihe von Integralen von der Form

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\ \dots\ (2n-1)}{2^{n+1}}\sqrt{\pi}. \tag{10}$$

Von der Richtigkeit dieses Integrals kann man sich leicht durch wiederholte rtielle Integration mit Benutzung der bereits (pag. 524) entwickelten Integrationsethode überzeugen. So gelangt man schliesslich zur Reihe

$$\bar{r} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}\left(1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \dots\right).$$

Da nun

$$(1 + x^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}x^4 - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}x^6 + \dots,$$

so

$$\int_0^1 (1 + x^2)^{-\frac{1}{2}} x\,dx = \int_0^1 \frac{x\,dx}{\sqrt{1+x^2}} = \left[\sqrt{1+x^2}\right]_0^1 = \sqrt{2} - 1$$

$$= \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \dots$$

, so folgt

$$1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2\cdot 4} + \frac{1\cdot 3}{2\cdot 4\cdot 6} - \frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6\cdot 8} + \dots = \sqrt{2}.$$

d

$$\bar{r} = \frac{2\sqrt{2}\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

$$\frac{\bar{r}}{\bar{u}} = \sqrt{2}.$$

Nach Gleichung (5) wird also die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}N\pi\sigma^2}.$$

Diese Formel, welche MAXWELL[1]) gefunden hat, unterscheidet sich von d CLAUSIUS'schen Form dadurch, dass sie anstatt $\frac{3}{4}$ den Werth $\frac{1}{\sqrt{2}}$ enthält. N ist aber

$$\frac{3}{4} = 0{\cdot}75, \qquad \frac{1}{\sqrt{2}} = 0{\cdot}707$$

Der Unterschied ist also ein unwesentlicher.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie vortheilhaft es ist, von vornherein f alle Molekeln gleiche Geschwindigkeiten anzunehmen, da die Rechnung ei erheblich einfachere, die Resultate qualitativ gleich, quantitativ fast dieselben si

Die mittlere Geschwindigkeit c einer Molekel, dividirt durch die mittl Weglänge l, ergiebt die Zahl der Stösse, welche die Molekel in der Secun erfährt. Dieselbe ist daher gleich

$$\sqrt{2}\,N\pi\sigma^2 c\,.$$

Es ist also zu beachten, dass die mittlere Weglänge verkehrt proportio der Zahl der Molekeln N in der Volumeinheit ist. Nun ist aber ein Gas u so dichter, je grösser N, es ist daher die mittlere Weglänge einfach verke proportional der Dichte des Gases. Im selben Sinn proportional ist sie a dem Querschnitt einer Molekel. $N\pi\sigma^2$ ist die Summe der Querschnitte Wirkungssphären. Wir können daher auch sagen: die mittlere Weglänge verkehrt proportional dem Gesammtquerschnitt der in der Volumeinheit e haltenen Molekeln. Entgegengesetzt verhält es sich mit der Zahl der Zusamm stösse, welche die Molekel in der Secunde macht. Diese ist jedoch auch no der mittleren Geschwindigkeit proportional.

Wie wir bei der Geschwindigkeit ein Vertheilungsgesetz fanden, welch uns angiebt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Geschwindigk vorhanden ist, so können wir auch nach der Wahrscheinlichkeit fragen, welcher eine Molekel einen bestimmten Weg zurücklegen wird. CLAUSIUS[2]) lö zuerst diese Aufgabe auf etwa folgende Weise. Wir denken uns wieder sämmtliche Molekeln in Ruhe, während nur eine einzige sich vorwärts beweg soll. Zur Vereinfachung der Rechnung können wir die bewegliche Molek abermals punktförmig annehmen, während die ruhenden den doppelten Radi erhalten. Bezüglich der Zahl der Zusammenstösse als auch des zurückzulegend Weges wird dadurch nichts geändert. Ist die Wahrscheinlichkeit, mit welch unser Punkt den Weg x ohne anzustossen zurücklegen kann,

$$W = f(x),$$

so ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher er den Weg $x + dx$ zurücklegt,

$$W' = f(x + dx) = f(x) + f'(x)\,dx = W + \frac{dW}{dx}\,dx.$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist aber auch nach den Regeln der Wah scheinlichkeitsrechnung gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit $f($ und jener, mit welcher der Weg dx zurückgelegt wird. Die Wahrscheinlichke für den Weg dx können wir aber leicht ermitteln. Denken wir uns um d Bahn des Punktes einen Cylinder von der Querschnittseinheit gelegt. Senkrec auf die Cylinderaxe legen wir zwei Ebenen, welche um dx von einander a stehen. Diese schneiden aus dem Cylinder ein Element vom Volumen d heraus. Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit N, so wird das Volu

[1]) Phil. Mag. (4) 19, pag. 28.

[2]) POGG. Ann. 105, pag. 239.

element $N dx$ Molekeln enthalten und die dem wandernden Punkt entgegengestellte Fläche $N\pi\sigma^2 dx$ sein, wenn wir mit σ den Radius der Wirkungssphäre, d. i. den Durchmesser der Molekel bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt das Volumenelement passiren, d. h. den Weg dx zurücklegen kann, ist nun gleich dem Verhältniss des zum Passiren freien Theils — derselbe ist

$$1 - N\pi\sigma^2 dx -$$

zum ganzen; derselbe ist aber gleich Eins. Es ist daher die Wahrscheinlichkeit, mit welcher der Weg dx zurückgelegt wird, gleich

$$1 - N\pi\sigma^2 dx,$$

folglich

$$W' = W(1 - N\pi\sigma^2 dx) = W + \frac{dW}{dx} dx.$$

Daraus folgt

$$\frac{dW}{W} = - N\pi\sigma^2 dx,$$

$$lW = - N\pi\sigma^2 x + lC.$$

$$W = Ce^{-N\pi\sigma^2 x}.$$

Da die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt den Weg Null zurücklegt, gleich Eins ist, so folgt für die Constante

$$C = 1,$$

also

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

für die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt, bezüglich unsere Molekel den Weg x ohne anzustossen, zurücklegt.

Ziehen wir eine sehr grosse Zahl von Wegen in Betracht, welche entsprechend ihrer Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, so finden wir die mittlere Weglänge, wenn wir die Summe dieser Wege durch die Zahl derselben dividiren. Ist N die Gesammtzahl der Wege, so ist die Zahl der Wege, deren Länge grösser als x ist,

$$Ne^{-N\pi\sigma^2 x},$$

da wir ja für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg x ohne anzustossen zurücklegt, die Grösse

$$e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

fanden. Die Zahl der Molekeln, welche den Weg $x + dx$ zurücklegen, ist dann

$$N\left[e^{-N\pi\sigma^2 x} - \pi\sigma^2 e^{-N\pi\sigma^2 x} dx\right],$$

mithin die Zahl der Wege, deren Länge zwischen x und $x + dx$ liegt, gleich der Differenz obiger Ausdrücke, also gleich

$$N\pi\sigma^2 e^{-N\pi\sigma^2 x} dx = \alpha e^{-\alpha x} dx,$$

wenn wir

$$N\pi\sigma^2 = \alpha$$

setzen. Die Gesammtlänge dieser Wege wird dann

$$\alpha x e^{-\alpha x} dx$$

sein. Integriren wir die gewonnenen Ausdrücke von $x = 0$ bis $x = \infty$, so erhalten wir die Gesammtzahl, sowie die Gesammtlänge aller möglichen Wege. Letztere, durch erstere dividirt, ergiebt die mittlere Weglänge. Also ist

$$l = \frac{\int\limits_0^\infty x e^{-\alpha x}\,dx}{\int\limits_0^\infty e^{-\alpha x}\,dx} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N\pi\sigma^2},$$

da nämlich

$$\int\limits_0^\infty x e^{-\alpha x}\,dx = \left[-\frac{x}{\alpha}e^{-\alpha x} + \frac{1}{\alpha}\int e^{-\alpha x}\,dx\right]_0^\infty = \left[-\frac{1}{\alpha^2}e^{-\alpha x}\right]_0^\infty = \frac{1}{\alpha^2}$$

und

$$\int\limits_0^\infty e^{-\alpha x}\,dx = \frac{1}{\alpha}$$

ist. Wir erhalten also für die mittlere Weglänge dieselbe Formel wie i (pag. 529). Diese ist sodann in gleicher Weise zu verbessern, indem ma ruhenden zu bewegten Molekeln übergeht. Wir müssen also, so wie unsere Formel noch mit dem Verhältniss der absoluten zur relativen mit Geschwindigkeit der Molekeln multipliciren.

Auf einfache Weise gelangen wir zur mittleren Weglänge, wenn wi die bewegliche Molekel von doppeltem Radius und die ruhenden als P denken. Erstere hinterlässt dann in der Secunde als Spur einen Cylinde Volumen $\pi\sigma^2 c$. Innerhalb dieses Volumens liegen $N\pi\sigma^2 c$ Molekeln. Sc Zusammenstösse haben also stattgefunden. Dividiren wir die Geschwindig durch die Zahl der Zusammenstösse, so haben wir wiederum die m Weglänge

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2},$$

welche dann wie oben für bewegte Molekeln zu verbessern ist.

Für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg x zurüc fanden wir

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x} = e^{-\frac{x}{l}},$$

wobei die Gleichung

$$W = e^{-\frac{x}{l}}$$

für alle Fälle gültig ist, auch wenn wir das MAXWELL'sche Vertheilungs der Geschwindigkeiten einführen. Diese Formel sagt: »Von 100 The durchlaufen, ohne anzustossen,

99	den	Weg	von	0·01 l	61	den	Weg	von	0·5 l
98	„	„	„	0·02 l	37	„	„	„	1 l
90	„	„	„	0·1 l	14	„	„	„	2 l
82	„	„	„	0·2 l	5	„	„	„	3 l
78	„	„	„	0·25 l	2	„	„	„	4 l
72	„	„	„	0·333 l	1	„	„	„	4·6 l

Die Tabelle lehrt, dass die mittlere Weglänge nur in äusserst seltenen : erheblich überschritten wird[1]).

Bisher haben wir bei unseren Untersuchungen über die mittlere We das Gas immer in einem derart verdünnten Zustand betrachtet, dass w Volumen der Molekeln gegenüber dem zur Verfügung stehenden Bewegung

[1]) O. E. MEYER, Gasth. pag. 116.

ernachlässigen konnten. Dies ist jedoch nicht mehr gestattet, sobald das Gas ine gewisse Dichte erreicht. Es hat darauf zuerst VAN DER WAALS[1]) hingewiesen. och ist sein Resultat nicht richtig. Er leitet für die mittlere Weglänge die ormel

$$l = \frac{1-b}{N\pi\sigma^2} \cdot \frac{u}{r}$$

), wobei unter b das vierfache Volumen der in der Volumeinheit enthaltenen olekeln zu verstehen ist. CLAUSIUS[2]) und mit ihm G. JÄGER[3]) finden, dass für nur das $2\frac{1}{2}$fache Molekularvolumen zu setzen ist. O. E. MEYER[4]) hingegen aubt, b sogar als das $4\sqrt{2}$fache Molekularvolumen ansehen zu müssen, doch ist i seiner Rechnungsweise dasselbe auszusetzen, wie an der VAN DER WAAL'schen.

Wir dürfen nun nicht vergessen, dass auch die mit Berücksichtigung des olekularvolumens erhaltene Gleichung für die mittlere Weglänge nur dann iwendbar ist, wenn die in der Volumeinheit enthaltene Zahl N der Molekeln cht zu gross wird.

Das Problem, einen Ausdruck für die mittlere Weglänge ohne Vernachssigungen zu finden, ist bis jetzt noch nicht gelöst worden.

Anm. Näheres über obigen Gegenstand werden wir noch bei der Theorie der Diffusion r Gase kennen lernen. Ferner sei noch auf folgende Abhandlungen aufmerksam gemacht:

J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 20. 1860.

R. CLAUSIUS, POGG. Ann. 115. 1862; WIED. Ann. 10, pag. 92. 1880.

D. J. KORTEWEG, Arch. nécrl. 12, pag. 241—253. 1877.

J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. 12, pag. 201—216 217—228. 1877.

N. D. C. HODGES, Phil. Mag. 9, pag. 177—180; Sill. J. 19, pag. 222—225. 1880.

H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 12, pag. 127—136 660—661. 1881.

TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, pag. 65—95. 1886.

Druck.

Bisher betrachteten wir das Gas immer ohne Rücksicht darauf, ob es von nem Gefäss umschlossen ist oder nicht. Aus der kinetischen Theorie folgt hne weiteres, dass sich ein Gas, welches sich nicht in einem allseits geschlossenen efäss befindet, oder auf welches keine äusseren Kräfte, wie z. B. die Schwerraft, wirken, immer mehr ausdehnen muss, da sich ja die umherfliegenden Iolekeln immer weiter zerstreuen. Befindet sich hingegen das Gas in einem Gefäss, so werden die Molekeln ebenso, wie sie sich gegenseitig stossen, auch uf die Gefässwände stossen. Damit nun der Zustand im Gefäss ein stationärer leibe, d. h. damit das Gas constant dieselbe Dichte behalte, müssen wir anehmen, dass ebensoviel Molekeln von der Wand gegen das Innere des Gefässes liegen, als umgekehrt aus dem Innern gegen die Wand. Dieses Erforderniss kann in der mannigfachsten Weise erfüllt werden, am einfachsten wiederum dadurch, dass wir annehmen, die Molekeln werden von der Wand nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stosses zurückgeworfen.

Wirkt auf einen Körper eine Kraft, so ist das Maass derselben die Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit auf den Körper übertragen wird. Stösst eine Molekel von der Masse m mit einer Geschwindigkeitscomponente u senkrecht gegen die Wand, so hat sie nach dem Stoss ebenfalls senkrecht

---

[1]) Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand. Leiden 1873. (Deutsch von F. Roth. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, pag. 42.)

[2]) Gastheorie, pag. 57.

[3]) Wien. Ber. 105.

[4]) Gastheorie, pag. 298.

gegen die Wand die Geschwindigkeit $-u$. Es muss also während des Stosses auf die Molekel ein Gegendruck von der Grösse mu ausgeübt werden, welcher sie vollständig zur Ruhe bringt, ferner muss ein weiterer Gegendruck mu vorhanden sein, welcher ihr die Geschwindigkeit $-u$ ertheilt. Der Gegendruck, welchen also die Molekel von der Wand empfängt, lässt sich durch die Bewegungsgrösse $2mu$ darstellen. Denselben Druck hat aber auch die Wand nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung von der Molekel zu erleiden.

Haben wir in einem Gefäss vom Volumen v ein nicht zu sehr verdichtetes Gas, so dass wir das Volumen der Molekeln gegenüber dem Raum v vernachlässigen können, ist ferner n die Zahl der Molekeln im Gefäss, l die mittlere Weglänge, c die mittlere Geschwindigkeit, so erfährt eine Molekel in der Secunde $\frac{c}{l}$ Zusammenstösse. Bezüglich der Berechnung der Stosszahl dieser Molekel können wir, wie wir aus dem Abschnitt über die mittlere Weglänge wissen, annehmen die Molekel selbst sei ein Punkt, während alle übrigen Molekeln den doppelten Durchmesser haben. Die Zahl der Stösse, welche der Punkt auf die Flächeneinheit des Gefässes ausübt, wird sich zur Gesammtzahl der von ihm vollführten Stösse verhalten, wie Eins zur Summe der Oberfläche sämmtlicher Wirkungssphären, d. h. sämmtlicher Molekeln mit doppeltem Durchmesser, vermehrt um die Oberfläche O des Gefässes. Somit erhält die Flächeneinheit von einer Molekel in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{l} \cdot \frac{1}{4n\pi\sigma^2 + O}$$

Stösse, wobei wir O gegen $4n\pi\sigma^2$ vernachlässigen können, sodass die Zahl der Stösse, welche eine Molekel auf die Flächeneinheit des Gefässes in der Secunde ausführt, gleich

$$\frac{c}{4n\pi\sigma^2 l}$$

wird. Von den n Molekeln in unserem Gefäss empfängt demnach die Flächeneinheit

$$\frac{c}{4\pi\sigma^2 l}$$

Stösse.

Die Bewegungsrichtungen sind im Raum gleichmässig vertheilt. Es stossen daher gegen die Flächeneinheit in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{4\pi\sigma^2 l} \sin\vartheta d\vartheta$$

Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der Flächennormale den Winkel ϑ einschliessen. Dazu gelangen wir auf dieselbe Weise, wie (pag. 527) zur Zahl der Molekeln, deren Bewegungsrichtung mit einer gegebenen Richtung einen bestimmten Winkel ϑ einschliesst. Nur haben wir jetzt unsere sämmtlichen Bewegungsrichtungen nicht über eine Kugel, sondern über eine Halbkugel zu vertheilen, da es sich nur um die Richtungen gegen die Gefässwand handelt.

Nach dem Obigen bewirkt eine solche Molekel auf die Gefässwand bei jedem Stoss einen Druck von der Grösse

$$2mc\cos\vartheta,$$

da die Geschwindigkeitscomponente senkrecht gegen die Wand

$$u = c\cos\vartheta$$

ist. Daraus folgt für den Gesammtdruck p auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{mc^2}{2\pi\sigma^2 l}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\vartheta\cos\vartheta\, d\vartheta = \frac{mc^2}{4\pi\sigma^2 l}. \tag{11}$$

Nun ist aber nach Gleichung (6)

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2},$$

ithin

$$p = \frac{Nmc^2}{3}. \tag{12}$$

Da nun die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit

$$N = \frac{n}{v}$$

, so können wir auch schreiben

$$pv = \frac{nmc^2}{3}. \tag{13}$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung für den Gasdruck machten wir die raussetzung, sämmtliche Molekeln besitzen dieselbe Geschwindigkeit c. Lassen r diese Annahme fallen, so bezieht sich unsere Formel nur auf jene Molekeln, lche die gegebene Geschwindigkeit c besitzen, deren Zahl in der Volumenheit nach Gleichung (3)

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi\alpha^2}}\, c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc$$

. Multipliciren wir diesen Ausdruck, wie Gleichung (12) lehrt, mit $\frac{mc^2}{3}$, d integriren wir von $c = 0$ bis $c = \infty$, so erhalten wir die mit Berücksichtigung des MAXWELL'schen Gesetzes verbesserte Druckformel

$$p = \frac{4Nm}{3\sqrt{\pi\alpha^2}}\int_0^{\infty} c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{Nm\alpha^2}{2},$$

nn wir die Integration nach Gleichung (10) durchführen.

Führen wir anstatt der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α die mittlere c_1 n, so wird, da (pag. 524)

$$c_1 = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

t,

$$p = \frac{\pi N m c_1^2}{8}$$

Oder wenn wir schliesslich α^2 durch das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten, welches wir wieder c^2 nennen wollen, ersetzen, so wird, da (pag. 524)

$$c^2 = \frac{3\alpha^2}{2}$$

t,

$$p = \frac{Nmc^2}{3}.$$

In dieser Gleichung, welche sich mit (12) deckt, ist also c nicht die mittlere eschwindigkeit, sondern die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Geschwindigeiten.

Halten wir die Gasmenge im Gefäss constant, d. h. bleibt n constant, so önnen wir, da ja die Masse m einer Molekel auch eine constante Grösse und c^2 ichts anderes als ein constanter Mittelwerth ist,

$$pv = C,$$

oder, wie man es gewöhnlich thut,

$$pv = p_0 v_0$$

schreiben. Das ist aber nichts anderes als das bekannte BOYLE-MARIOTTE'sches Gesetz, wobei p_0 und v_0 die entsprechenden Werthe von p bezügl. v für irg einen Anfangszustand sind.

Dieses Gesetz war es auch, welches den Ausgangspunkt für die kinetis Theorie der Gase bildete. In sehr einfacher Weise verfuhren bei der Herleit desselben JOULE[1]) und KRÖNIG[2]), indem sie von vornherein annahmen, dass Gefäss die Form eines Würfels von der Seite a habe. Je $\frac{n}{3}$ Molekeln bewe sich parallel zu einer der drei auf einander senkrecht stehenden Würfelkanten der Geschwindigkeit c. Demnach ist $\frac{c}{2a}$ die Zahl der Stösse in der Secun welche eine Fläche von einer Molekel erfährt. $\frac{nc}{6a}$ Stösse erfährt sie überha und da der Werth eines jeden Stosses $2\,mc$ beträgt, so ist

$$P = \frac{mnc^2}{3a}$$

der Druck auf eine Würfelfläche, auf die Flächeneinheit also

$$p = \frac{P}{a^2},$$

und da

$$a^3 = v,$$

so

$$pv = \frac{nmc^2}{3}.$$

KRÖNIG unterlief dabei der Fehler, dass er den Werth eines Stosses gleicl anstatt $2mc$ setzte, weshalb sich auch sein Resultat mit dem obigen nicht de

Besonders zu bemerken ist vielleicht, dass schon DANIEL BERNOULLI[3]) BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz in präciser Form aus der kinetischen The hergeleitet hat.

CLAUSIUS[4]) verfuhr auf die Art, dass er annahm, das Gas befinde zwischen zwei parallelen Wänden, deren Ausdehnung so gross ist, dass übrigen Dimensionen des Gefässes dagegen vernachlässigt werden können, dass sich die Molekeln so bewegen, als würden keine Zusammenstösse ui einander vorkommen. Ist der Abstand der beiden Gefässwände a, und schli die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der Wandnormale den Winkel ϑ so ist

$$\frac{c \cos\vartheta}{2a}$$

die Zahl der Stösse, welche eine Molekel auf eine Wand in der Secunde übt, und

$$\frac{mc^2 \cos^2\vartheta}{a}$$

der Druck. Die Zahl der Molekeln, denen der Winkel ϑ zukommt, ist

$$n \sin\vartheta\, d\vartheta$$

[1]) Phil. Mag. (4) 14. 1857.

[2]) POGG. Ann. 99.

[3]) Hydrodynamica. Argentorati 1738. Deutsch POGG. Ann. 107. 1859.

[4]) POGG. Ann. 100. 1857.

pag. 527 und 536), daher der Gesammtdruck auf eine der beiden parallelen Flächen

$$P = \frac{mnc^2}{a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta \, d\vartheta = \frac{mnc^2}{a} \left[- \frac{\cos^3 \vartheta}{3} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{mnc^2}{3a}.$$

Ist f der Flächeninhalt einer unserer Ebenen, so ist der Druck auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{P}{f},$$

und daher, da

$$fa = v,$$

$$pv = \frac{nmc^2}{3}.$$

JOULE, KRÖNIG und CLAUSIUS und andere noch gingen bei der Ableitung der Gasdruckformel, wie wir sahen, von der Annahme aus, dass sich die Molekeln in ihrer Bewegung nicht stören, oder was dasselbe ist, sie sehen von den Zusammenstössen der Molekeln unter einander ab. Von selbst fällt diese Voraussetzung bei der Darstellungsweise STEFAN's[1]) weg, der gleichzeitig gezeigt hat, dass die Gleichung (13) für jede Geschwindigkeitsvertheilung der Molekeln gültig ist, wofern man nur unter c^2 immer das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit versteht.

»Befinden sich nämlich in der Volumeneinheit gleichmässig vertheilt N Molekeln, welche sich mit der Geschwindigkeit ξ parallel zur x-Axe bewegen, so ist die Anzahl der Molekeln, welche in der Secunde durch die Flächeneinheit einer auf der x-Axe senkrechten Ebene gehen,

$$N\xi,$$

und sind Molekeln verschiedener Geschwindigkeiten vorhanden

$$\Sigma N\xi.$$

Die von den Molekeln in der Secunde durch die Flächeneinheit getragene Bewegungsgrösse, zerlegt nach der Normale zur Fläche, ist der Druck des Gases gegen diese Fläche. Es ist also

$$p = \Sigma N\xi \cdot m\xi = \Sigma N m \xi^2.$$

Der Druck gegen zwei zu den Axen der y und z senkrechten Ebenen wird

$$\Sigma N m \eta^2 \quad \text{und} \quad \Sigma N m \zeta^2.$$

Bei gleichmässiger Vertheilung der Geschwindigkeiten im Raum ist

$$p = \Sigma N m \xi^2 = \Sigma N m \eta^2 = \Sigma N m \zeta^2 = \tfrac{1}{3} \Sigma N m c^2,$$

wenn c die Resultirende der Componenten ξ, η, ζ ist. Bezeichnet man mit c^2 den Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeiten, so wird

$$p = \frac{Nmc^2}{3},$$

wenn wir jetzt unter N die Gesammtzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln verstehen. Für das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten folgt für jedes Gesetz, welches man für die Vertheilung der Geschwindigkeiten aufstellt, dieselbe Zahl. Will man aber p nicht durch das mittlere Quadrat, sondern durch die mittlere Geschwindigkeit ausdrücken, dann ändert sich die Formel für p je nach dem angenommenen Vertheilungsgesetz. So besteht nach dem MAXWELL'schen Gesetz zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat c^2 und dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit c_1^2 die Beziehung (pag. 524 und 537)

---

[1]) Wien. Ber. 65 (2) 360. 1872.

$$\frac{\pi}{8} c_1^2 = \frac{1}{3} c^2.$$

Es kann also auch

$$p = \frac{\pi}{8} N m c_1^2$$

gesetzt werden.«

Dass der Druck immer nur senkrecht auf die Wand erfolgen kan schon daraus hervor, dass beim Auftreffen einer vollkommen elastischen auf eine Wand nur die senkrechte Componente in Betracht kommt. Doc wir von dem Fall elastischer Kugeln ab, so bleibt es ja immer erlaul Druck, welchen eine Molekel bewirkt, in zwei Componenten zu zerlegen eine senkrecht, die andere parallel zur Wand ist. Wegen der gleichm Vertheilung der Bewegungsrichtungen müssen sich aber die zur Wand pa Componenten in ihrer Wirkung aufheben, folglich bleibt nur noch die sen übrig.

Nach CHARLES und GAY-LUSSAC hängt das Produkt pv in der Wei der Temperatur ab, dass

$$pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

zu setzen ist, wobei, wenn wir die Temperatur t in Celsiusgraden ausd

$$\alpha = 0{\cdot}003665$$

ist. Schreibt man jedoch

$$t + \frac{1}{\alpha} = t + 273 = T,$$

so wird

$$pv = RT,$$

wobei R eine Constante ist. T nennt man dann die absolute Tem| (Siehe Art. »Mechanische Wärmetheorie«.) Da nun in Gleichung (13) n constante Grösse ist, so folgt, dass das mittlere Quadrat der Geschw keit c^2 proportional der absoluten Temperatur T ist.

Von einem Gemenge von zwei Gasen wissen wir, dass in Folge sammenstösse (pag. 525) die lebendige Kraft einer jeden Molekel im Mit selbe sein muss. Das heisst: es muss

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = k$$

sein, wenn m und c sich auf das eine m_1, c_1 auf das zweite Gas be Bringen wir daher ein Gas mit einem zweiten, dessen Molekeln im Mit selbe kinetische Energie besitzen, in Berührung, so wird der in Folge sammenstösse entstehende Energieaustausch derart sein, dass kein Ga Aenderung seiner kinetischen Energie erfährt, dass also eine Energieabga einem Gas zum andern nicht stattfindet. Da wir nun nach der mecha Wärmetheorie unter dem Wärmeinhalt eines Körpers nichts anderes verste die kinetische Energie der kleinsten Theilchen des Körpers, so findet i betrachteten Falle kein Uebergang der Wärme von einem Gas zum ander d. i. die Gase besitzen dieselbe Temperatur. Gase von gleicher Temp sind also dadurch gekennzeichnet, dass

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \ldots = k$$

ist.

Besitzen demnach verschiedene Gase bei derselben Temperatur auc selben Druck p, so gilt

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = \ldots,$$

ithin

$$N = N_1 = \ldots$$

Das heisst: Gase unter gleichem Druck haben bei derselben Temeratur in gleichen Räumen gleich viel Molekeln. Es ist dies die bekannte Regel von AVOGADRO, welche hier als eine unmittelbare Folge der kinetischen Gastheorie erscheint.

In direktem Zusammenhang damit steht das Gesetz von GAY-LUSSAC[1]) bezüglich der Gasdichten. Dasselbe besagt: wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, so stehen die in die Verbindung eingehenden Gasmengen, bezogen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, unter einander, sowie zur Menge der Verbindung in Verhältnissen, welche durch einfache, ganze Zahlen dargestellt werden. Es folgt dies unmittelbar aus AVOGADRO's Regel und DALTON's Theorie, nach welcher die Molekeln einer chemischen Verbindung aus ganzen Zahlen von Atomen der sie bildenden Elemente bestehen.

Nach Gleichung (15) können wir, wenn wir das Volumen v constant halten,

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

und umgekehrt, wenn der Druck p constant bleibt,

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$

setzen. Im ersten Fall heisst α der Spannungscoëfficient, im zweiten der Ausdehnungscoëfficient des Gases. Für ideale Gase, darunter verstehen wir solche, für welche das BOYLE-MARIOTTE-CHARLES-GAY-LUSSAC'sche Gesetz genau giltig ist, sind diese beiden Coëfficienten gleich Dies gilt nicht nur für jedes einzelne Gas, sondern die Grösse α ist auch für alle Gase dieselbe, indem ja

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \ldots = k = \frac{mc_0^2}{2}(1 + \alpha t) = \ldots = k_0(1 + \alpha t)$$

gesetzt werden kann, wobei sich der Index 0 auf die Temperatur des schmelzenden Eises bezieht.

Da in unserer Druckformel bloss die Zahl und die kinetische Energie der Molekeln von Einfluss ist, so ist es für den Druck ganz gleichgültig, ob die Molekeln alle gleichartig sind, oder ob sie verschiedenen Gasen angehören, immer ist

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{2Nk}{3}.$$

Nennen wir die Zahl der Molekeln der verschiedenen Gase in der Volumeinheit der Reihe nach $N_1, N_2 \ldots$, so

$$N = N_1 + N_2 + \ldots,$$

daher

$$p = \tfrac{2}{3}N_1 k + \tfrac{2}{3}N_2 k + \ldots = p_1 + p_2 + \ldots$$

Dabei sind aber

$$p_1 = \tfrac{2}{3}N_1 k, \quad p_2 = \tfrac{2}{3}N_2 k, \ldots$$

nichts anderes als jene Drucke, welche entsprechend jedes einzelne Gas für sich hervorbringen würde. Damit haben wir also auch DALTON's Gesetz, dass der Gesammtdruck eines Gasgemenges gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase ist, aus unserer Theorie erhalten.

Schreiben wir in Gleichung (12)

$$Nm = \rho,$$

---

[1]) GILBERT's Ann. 36. 1810.

so bedeutet ρ nichts anderes, als die Dichte des Gases, indem diese ja du die in der Volumeinheit enthaltene Masse definirt wird. Dann wird

$$p = \frac{\rho c^2}{3},$$

oder

$$c^2 = \frac{3p}{\rho}.$$

Diese Gleichung liefert uns ein Mittel, die Grösse c^2 zahlenmässig zu l rechnen, da ja Druck und Dichte des Gases messbar sind. Auf diesem We findet CLAUSIUS[1]) für die mittlere Geschwindigkeit c der Molekeln

des Sauerstoffs	461 *m*
„ Stickstoffs	492 „
„ Wasserstoffs	1844 „

also Geschwindigkeiten, die theilweise die Geschwindigkeiten unserer schnellst Projektile bei weitem übertreffen; und zwar gilt dies für die Temperatur (schmelzenden Eises.

Wir wollen nicht vergessen, dass diese mittleren Geschwindigkeiten ni die genauen Werthe sind, da sie ja aus der mittleren Energie abgeleitet wurd doch ist es leicht, nach den Formeln auf pag. 524 die mittlere Geschwindigk welche aus dem MAXWELL'schen Gesetz folgt, sowie die wahrscheinlichste (schwindigkeit zahlenmässig anzugeben. Für Sauerstoff wird z. B. erstere

$$c_1 = 425\ m$$

letztere

$$\alpha = 377\ m,$$

während, wie schon oben erwähnt, aus der mittleren Energie 461 *m*, also (grösste Werth folgen würde.

Vergleichen wir Gase unter demselben Druck, so finden wir

$$p = \frac{\rho c^2}{3} = \frac{\rho_1 c_1^2}{3} = \ldots,$$

also

$$\frac{c}{c_1} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho}},$$

d. h. es verhalten sich die mittleren molekularen Geschwindigkeiten umgekehrt die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase. Da diese Formel auch auf die (schwindigkeit passt, mit welcher Gase aus einer feinen Oeffnung ausströmen, hat man daraus umgekehrt einen Schluss auf die Richtigkeit der kinetiscl Theorie machen wollen, indem man annahm, dass die Ausströmungsgeschwin(keit lediglich von der Geschwindigkeit der Molekeln abhänge. Dieses Ges folgt jedoch unmittelbar aus den aërodynamischen Grundgleichungen, ohne d es dazu erst einer besonderen Theorie über die Constitution der Gase bedür Bedenkt man noch, dass die Gasmolekeln ja nicht ungehindert fliegen könn dass vielmehr unter dem Druck einer Atmosphäre die mittlere Weglänge geg über den Dimensionen einer jeden Gefässöffnung noch sehr klein sein wird, sieht man ohne weiteres, dass das Ausströmen der Gase mit der Geschwin(keit der Molekeln eigentlich sehr wenig zu thun hat.

Nicht für alle Drucke und Temperaturen gestaltet sich das Verhalten (Gase so einfach, wie wir bisher annahmen. Machten wir ja gleich von vo

[1]) POGG. Ann. 100, pag. 377.

herein die Voraussetzung, dass das Gas nicht zu dicht sein dürfe, da wir sonst das Volumen der Molekeln gegenüber dem Volumen des Gefässes nicht mehr vernachlässigen können. Für diesen Fall müssen wir vielmehr folgendermaassen vorgehen. Wir fanden (pag. 538), dass CLAUSIUS für den Druck eines Gases, welches sich zwischen zwei parallelen Ebenen von der Grösse f und dem sehr kleinen Abstand a befindet, die Gleichung

$$P = \frac{nmc^2}{3a}$$

erhielt. Dabei haben wir jedoch die Ausdehnung der Molekeln gegenüber der Grösse a vernachlässigt. Thun wir das nicht mehr, so ist zu bedenken, dass beim Auftreffen einer Molekel auf eine Wand ihr Mittelpunkt noch um $\frac{\sigma}{2}$ von der Wand entfernt ist. Wollen wir daher auch fernerhin die Molekeln als Punkte betrachten, so erhalten wir nur dann ein richtiges Resultat, wenn wir den Abstand a der beiden Ebenen durch $a - \sigma$ ersetzen. Eine Molekel legt nun ohne anzustossen im Mittel den Weg l zurück. Jene Molekeln, deren Bewegungsrichtung mit der Wandnormale den Winkel ϑ einschliesst und die auch thatsächlich die Wand treffen, werden sich daher im Mittel innerhalb eines Raumes $fl\cos\vartheta$ bewegen, wenn f die Grösse der Wand ist. Ihre Zahl ist demnach $Nfl\cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta$, und eine jede trifft die Wand in der Zeiteinheit $\frac{c}{2l}$ mal, wobei sie bei jedem Stoss seine Bewegungsgrösse $2mc\cos\vartheta$ an die Wand abgiebt. Berücksichtigen wir nun das Molekularvolumen, so hat das nach dem Obigen den Effekt, als würden sich die Molekeln nur noch innerhalb eines Raumes $f(l\cos\vartheta - \sigma)$ bewegen können. Der Druck auf die Flächeneinheit wird daher

$$p = Nmc^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{l\cos\vartheta + \sigma}{l} \cos\vartheta \sin\vartheta d\vartheta = Nmc^2\left(\frac{1}{3} - \frac{\sigma}{2l}\right) = \frac{Nmc^2}{3}\left(1 + \frac{2N\pi\sigma^3}{3}\right),$$

wenn wir nach Gleichung (6)

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

setzen. Verstehen wir unter b das vierfache Volumen der in unser Gefäss eingeschlossenen n Molekeln, so $N = \frac{n}{v}$, $\frac{4}{3} N\pi\sigma^3 = \frac{2b}{v}$, also

$$pv = \frac{nmc^2}{3}\left(1 + \frac{b}{v}\right).$$

Ist b gegen v klein — unter dieser Voraussetzung ist ja unsere Rechnung überhaupt nur giltig, — so können wir auch schreiben

$$p(v - b) = \frac{nmc^2}{3}. \tag{17}$$

Diese Erweiterung des BOYLE-CHARLES'schen Gesetzes, die wir auch auf die Art

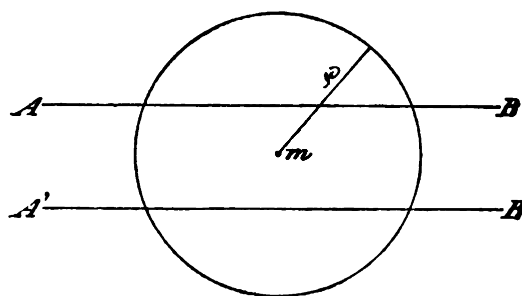
$$p(v - b) = RT$$

schreiben können, wurde zuerst auf empirischem, sodann auf theoretischem Wege gemacht (s. Bd. I, pag. 519). Aber sie genügt noch nicht, um das thatsächliche Verhalten der Gase richtig darzustellen. Das folgt schon einmal daraus, dass wir $\frac{b}{v}$ als klein gegen Eins annehmen müssen; denn nur dann gilt unsere verbesserte Gleichung für die mittlere Weglänge.

Es giebt aber noch eine zweite Ursache der Abweichungen vom Boy CHARLES'schen Gesetz, an die wir bis jetzt noch nicht gedacht haben. Di hat ihren Sitz in den Kräften, welche die Molekeln auf einander ausüb Dies zu vernachlässigen war so lange erlaubt, als die mittlere Entfernung Molekeln gegenüber der Distanz, auf welche sie wahrnehmbare Kräfte ausüb gross ist, so dass die Aenderung der Geschwindigkeit, welche beim Zusamme stoss, bezüglich bei einer nahen Begegnung der Molekeln eintritt, keinen wa nehmbaren Einfluss auf die mittlere Geschwindigkeit hat.

Die Kraft, welche die als kugelförmig gedachten Molekeln auf einan ausüben, sei nach der Verbindungsgeraden der Schwerpunkte gerichtet, und Sphäre, innerhalb welcher diese Kraft noch wahrnehmbar ist, wollen wir Kraftsphäre der Molekeln nennen. Den Einfluss, welchen die Molekulark auf den Druck des Gases nimmt, werden wir durch folgende Ueberleg kennen lernen[1]).

»Ein gasdichtes Gefäss sei durch eine unendlich dünne Scheidewand in z Theile getheilt. In dem einen befinde sich verdichtetes Gas, in dem ande sei dasselbe derart verdünnt, dass es das BOYLE-CHARLES'sche Gesetz vollstä befolgt. Es sind dann die intramolekularen Kräfte im verdünnten Gase ni mehr wahrnehmbar. Wir wollen nun annehmen, dass in jedem Gasbehälter Dichte des Gases an allen Stellen, also auch an der gemeinschaftlichen Gre fläche constant ist. Transporti wir daher eine Molekel aus d Innern des verdichteten Gases die Grenzfläche, so wird von d intramolekularen Kräften, je na dem sie anziehend oder abstossen wirken, eine Arbeit in negativ oder positivem Sinn geleist welche genau so gross ist, jene Arbeit, welche im selb Sinn geleistet wird, wenn wir d Molekel weiter von der Gre fläche in das Innere des verdünnten Gases bringen. Es ergiebt dies folgende Betrac tung. AB (Fig. 566) ist die Begrenzungsebene des verdichteten Gases, m eine Molek desselben mit einer Kraftsphäre vom Radius ρ. Ist $A'B'$ eine Ebene parall zu AB und ebenso weit von m entfernt als AB, so ist ersichtlich, dass nur jen Theilchen des Gases, welche in dem Kugelabschnitt der Kraftsphäre unterhal $A'B'$ liegen, auf das Theilchen m Kräfte ausüben, deren Resultirende von Null ve schieden und senkrecht gegen AB gerichtet ist, indem sämmtliche Molekularkräft welche von den Theilchen zwischen AB und $A'B'$ herrühren, bezüglich m sich i Gleichgewicht befinden. Dieselbe resultirende Kraft wirkt auch auf m, wenn e ausserhalb des verdichteten Gases liegt und ebensoweit wie früher von AB ent fernt ist. Es geht das ohne weiteres aus der Figur hervor, wenn man $A'B$ als Begrenzung des Gases annimmt. Es bleibt dann wiederum nur jener Thei des Gases als wirksam übrig, welcher von $A'B'$ und der darunter liegende Calotte der Kraftsphäre begrenzt wird. Daraus folgt, dass die Arbeit, welch beim Transport einer Molekel aus dem Innern an die Begrenzungsfläche de Gases von den inneren Kräften geleistet wird, halb so gross ist als die ent



(Ph. 567.)

[1]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1520 1892.

rechende Arbeit beim vollständigen Uebergang aus dem Innern des verchteten in das Innere des verdünnten Gases. Dies ist natürlich nur dann nge richtig, wenn wir voraussetzen können, dass die Grenzwand selbst gar ine Kräfte auf die Gasmolekeln ausübt. Deshalb haben wir sie ja auch als endlich dünn vorausgesetzt.

Ist nun die Gesammtarbeit, welche die intramolekularen Kräfte leisten, nn eine Molekel aus dem Innern des verdichteten in jenes des verdünnten ases gelangt, A, so ist die gesammte innere Arbeit, welche bei der Ausdehnung s Gases geleistet werden muss, An, wenn die Zahl der Molekeln des ver chteten Gases n ist. Dies sieht man ohne weiteres ein, wenn man sich vorllt, die Scheidewand habe ein kleines Loch, durch welches allmählich das rdichtete Gas übertritt, wobei durch verschiebbare Kolben in beiden Theilen s Gefässes der Gasdruck constant erhalten werden soll. Gleichzeitig ist aber ch ersichtlich, dass bei dieser Ausdehnung die Arbeit A lediglich dazu verndet wird, die lebendige Kraft einer Gasmolekel entsprechend zu verändern. nau dasselbe, nur in entgegengesetztem Sinn, findet bei der Verdichtung des ses statt.«

Die mittlere kinetische Energie einer Molekel $\frac{mc^2}{2}$ muss sich also ändern, bald wir, wie es bei verdichteten Gasen der Fall ist, innere Kräfte annehmen; d zwar ist dann nach den obigen Auseinandersetzungen ihr Werth an der renzfläche des Gases um $\frac{A}{2}$ zu vermehren oder zu vermindern, je nachdem r Anziehungs- oder Abstossungskräfte vor uns haben, und wir erhalten dann ch Gleichung (17)

$$p(v-b)=\frac{n}{3}(mc^2+A), \tag{18}$$

obei also in dem einen Fall A eine positive, im anderen eine negative rösse ist.

Die Arbeit A muss eine Function des Volumens und der Temperatur des ases sein. Setzen wir die Temperatur als constant voraus, so können wir hreiben

$$A=a_0+\frac{a_1}{v}+\frac{a_2}{v^2}+\ldots, \tag{19}$$

mit wachsendem Volumen A abnimmt. Für starke Verdünnungen folgt aber s Gas der Gleichung (17). Mithin können wir

$$a_0=0$$

tzen. Gleichung (19) wird daher

$$p(v-b)=\frac{n}{3}\left(mc^2+\frac{a_1}{v}+\frac{a_2}{v^2}+\ldots\right).$$

Wird das Gas nicht auf ein allzu kleines Volumen zusammengepresst, so önnen wir die Reihe mit dem Gliede $\frac{a_2}{v^2}$ abbrechen. Ordnen wir dann die leichung nach fallenden Potenzen von v, so ergiebt dies

$$pv^3-(pb+RT)v^2-\frac{na_1}{3}v-\frac{na_2}{3}=0.$$

Die Erfahrung lehrt nun, dass man in den meisten Fällen ausreicht, enn man

$$-\frac{na_1}{3}=a, \qquad \frac{na_2}{3}=ab$$

setzt, wobei a eine neue Constante ist. Es lässt sich dann unsere Gleichung in die Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{nmc^2}{3}$$

bringen, oder, da wir ja

$$\frac{nmc^2}{3} = RT$$

setzen können

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \tag{2}$$

Das ist die berühmte Gleichung von VAN DER WAALS[1]). Man pflegt sie auch die Zustandsgleichung zu nennen, da sie von ihrem Entdecker sowohl auf den gasförmigen, als auf den flüssigen Zustand (siehe Art. Dämpfe) angewandt wurde.

Wir wissen, dass diese Gleichung ihre theoretische Bedeutung nur dann behält, wenn wir den Druck p nur bis zu einer gewissen Grenze steigern, damit das Volumen v nicht zu klein wird, so dass die obigen von uns gestellten Bedingungen erfüllt bleiben.

VAN DER WAALS' Zustandsgleichung lässt sich angenähert auf dieselbe Form bringen, welche REGNAULT zur Darstellung der Grösse pv anwandte (Bd. I. pag. 106 und 507), so dass sich aus den Zahlenwerthen der REGNAULT'schen Gleichung ohne weiteres die Grössen a und b der VAN DER WAALS'schen berechnen lassen. Dabei zeigt sich (ebenda pag. 521), dass a immer eine positive Zahl, mithin $\frac{na_1}{3}$ und daher auch A negativ wird, da auch stets

$$-\frac{a_1}{v} > \frac{a_2}{v^2}$$

ist. Es sind daher die zwischen den Gasmolekeln wirkenden Kräfte Abstossungskräfte.

Unsere Gleichung ermöglicht nun, das Gesammtvolumen, welches den Molekeln wirklich zukommt, angenähert zu berechnen, indem ja b das vierfache Volumen der vorhandenen Molekeln bedeutet.

Die Berücksichtigung des Molekularvolumens findet sich schon in der bereits erwähnten Schrift »Hydrodynamica etc.« von BERNOULLI. CLAUSIUS[2]) erwähnt in richtiger Weise die Ursachen, welche die Abweichungen vom BOYLE-CHARLES'schen Gesetz bedingen, ohne sie jedoch mathematisch zu formuliren. HIRN[3]) war der erste, welcher eine der VAN DER WAALS'schen ähnliche Gleichung aufstellte. Er nimmt an, dass sich das Volumen aus zwei Theilen zusammensetzt, deren einer das Volumen ψ ist, welches die Molekeln einnehmen, so dass das BOYLE'sche Gesetz

$$p(V - \psi) = R$$

zu schreiben ist. ψ vertritt also hier die Stelle von b. Während jedoch HIRN ψ für das einfache Volumen der Molekeln hielt, wissen wir, dass es das vierfache bedeutet. Weiter sagt er, dass die Molekeln einander anziehen, was mit der Wirkung eines äusseren Druckes gleichbedeutend ist. Ist die Gesammtwirkung dieser Anziehung R_1, so haben wir anstatt p_1 die Summe $p_1 + R_1$ zu setzen. So erhält er die Gleichung

1) Die Continuität etc., pag. 61.

2) POGG. Ann. 100, pag. 358.

3) Théorie méc. de la chaleur. 2. Aufl., pag. 193. 1865.

$$p_1 + R_1 = (p_0 + R_0)\frac{T_1(V_0 - \psi)}{T_0(V_1 - \psi)}.$$

Man sieht, dass dies dieselbe Gleichung, wie die von VAN DER WAALS ist, ur hat dieser R_1 näher bestimmt, indem er es gleich $\frac{a}{v^2}$ setzt. Dass HIRN R_1 icht als Constante ansah, geht schon daraus hervor, dass er behauptet[1]) R_1 ei eine inverse Function von V_1, d. h. es wird kleiner und zwar sehr rasch, enn $V_1 - \psi$ wächst. Wir sehen, dass damit eigentlich alles gesagt ist, was ann VAN DER WAALS in die Formel

$$R_1 = \frac{a}{v^2}$$

leidet, indem ja durch die Bemerkung, die Aenderung geschehe sehr rasch, esagt ist, dass sie nicht mit der ersten, sondern mit einer höheren Potenz von $V_1 - \psi$ stattfinden müsse.

Nach VAN DER WAALS[2]) ist b das vierfache Volumen der Molekeln. Er gelangt dazu auf folgende Weise. Der Druck eines Gases ist abhängig von der ahl der Stösse der Molekeln auf die Wand. Diese wiederum von der mittleren Veglänge. Je kleiner also die mittlere Weglänge, desto grösser wird der Druck. erücksichtigt man das Molekularvolumen nicht, so ist die mittlere Weglänge

$$l_1 = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}.$$

Nehmen wir darauf Rücksicht, so wird der Weg kürzer; denn »wären alle tösse central, so müsste l_1 um den Abstand, den die Centra der Molekeln im loment des Stosses haben, vermindert werden. In diesem Fall wird also

$$l_2 = l_1 - \sigma,$$

der

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{4 N \pi \sigma^3}{3}.$$

Berücksichtigt man nun, dass $\frac{1}{2}\sigma$ der Radius der hier kugelförmig geachten Molekeln ist und

$$N = \frac{n}{v},$$

obei v das äussere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n \sigma^3$ achtmal das lolekularvolumen, so bekommt man

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8 b_1}{v},$$

obei b_1 das Molekularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stösse nur ausnahmsweise central und muss daher l_1 im littel um weniger denn σ vermindert werden. Mit welchem Theil von σ dies eschehen muss, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblick es Stosses liegt der Mittelpunkt der sich bewegenden Molekel auf einer Kugeläche, beschrieben um den Mittelpunkt der zweiten Molekel mit dem Radius σ. Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der ewegung in zwei Halbkugeln getheilt. Die Verkürzung des Weges ist der Abtand, um den der Mittelpunkt beim Stoss von dieser Ebene entfernt ist. Da eim Stoss die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt

[1]) Ebenda pag. 225 u. 106.

[2]) Die Continuität etc., pag. 42.

der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich gro ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebe Wir haben demnach dieselbe Rechnung zu führen, wie für den Schwerpunkt d Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche. Ohne weitere Rechnung weiss ma dass dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muss von l_1 d Werth $\frac{1}{2}\sigma$ abgezogen werden. Setzen wir

$$l_1 - \tfrac{1}{2}\sigma = l_2,$$

so ist nunmehr

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 4b_1'}{v}.\text{«}$$

Mit dieser Grösse ist p in Gleichung (13) zu multipliciren, woraus herv geht, dass

$$p(v - b) = \frac{nmc^2}{3} = RT \qquad (2$$

ist, wenn wir

$$4b_1 = b$$

setzen.

O. E. Meyer[1]), welcher nicht annimmt, dass jeder Theil der Kugelob fläche gleichförmig getroffen wird, sondern dass sich die Stösse auf den Qu schnitt der Kugel gleichmässig vertheilen, erhält demzufolge für b nicht das vi fache, sondern das $4\sqrt{2}$fache Molekularvolumen. Wir wollen im Weiter entsprechend unserer Ableitung, b immer als das vierfache Molekularvolum ansehen.

Bezüglich des Gliedes $\frac{a}{v^2}$ in der Zustandsgleichung giebt van der Waal dieselbe Ursache an wie Hirn, nämlich die Anziehungskräfte, welche die Mole keln auf einander ausüben. Eine Molekel im Innern des Gases wird davo nicht betroffen, da dort die Anziehung nach allen Richtungen dieselbe ist. Di Kräfte heben sich demnach in ihrer Wirkung auf. Anders ist es bei den Mole keln an der Gefässwand. Die Kraft, mit welcher eine solche Molekel von de andern gegen das Innere gezogen wird, muss proportional der Dichte des Gase sein, oder verkehrt proportional dem Volumen v. Ferner ist die Grösse, u welche der Druck nach aussen vermindert wird, proportional der Zahl der Stöss also proportional der Dichte oder wiederum verkehrt proportional dem Volumen Das Resultat ist, dass zu p noch ein innerer Druck von der Grösse $\frac{a}{v^2}$ addir werden muss, was sodann die Zustandsgleichung ergiebt.

Wir stehen mit van der Waals also insofern im Widerspruch, als wir au der Zustandsgleichung folgerten, dass wir es mit Abstossungskräften zwischen de Molekeln zu thun haben, während jener Anziehungskräfte annimmt. Die Ursache davon liegt auf der Hand. Hirn, welcher nicht vom Standpunkt der kinetische Gastheorie seine Druckgleichung herleitet, nahm consequenter Weise continuirlic wirkende Kräfte an und musste daher den Molekeln auch Anziehungskräfte zu schreiben. Vom Standpunkt der kinetischen Theorie, wonach der Gasdruck eine Folge sehr vieler Stösse ist, handelt es sich darum, eine Abweichung im Druc in der Aenderung der lebendigen Kraft bezüglich der Stosszahl der Molekeln zu suchen. Wenn demnach ein Gas aus dem verdünnten Zustand, wo moleku lare Kräfte noch nicht wahrnehmbar sind, in einen dichteren übergeführt wird

[1]) Gastheorie, pag. 297.

id es wirken zwischen den Molekeln Anziehungskräfte, so muss dadurch die bendige Kraft der Molekeln erhöht werden, da in Folge der Anziehungskräfte re Geschwindigkeit vergrössert wird. Demnach wird die Zahl als auch die irkung der Stösse auf die Gefässwand grösser, mithin wird auch der Druck acher wachsen, als nach dem BOYLE'schen Gesetz folgen würde. Da nun Wirklichkeit das Gegentheil stattfindet, so haben wir es folgerichtig mit bstossungskräften zu thun. VAN DER WAALS kam also nur desshalb auf das atgegengesetzte Resultat, weil er inconsequenter Weise zwei verschiedene Theorien archeinander mengte.

Wie schon zu wiederholten Malen erwähnt wurde, gilt auch die VAN DER WAALS'sche Gleichung nur bis zu einem gewissen Grad des Druckes. Je grösser er Druck wird, desto bedeutender wird die Abweichung zwischen Rechnung ad Beobachtung. Man hat daher in vielfacher Weise diese Formel zu veressern gesucht, indem man für des Glied $\frac{a}{v^2}$ andere Formen wählte, wobei gleichzeitig als Function der Temperatur aufgefasst wurde, während man für weniger einfache Functionen setzte. Doch haben alle diese Formeln keine nügende theoretische Begründung. So leiden z. B. alle an dem Fehler, dass welches bei uns als das vierfache Molekularvolumen angesehen wird, in den leichungen immer als Constante auftritt, was ja nur bei mässig dichten Gasen erechtigung hat. Es sind daher die Zustandsgleichungen (s. Art. »Dämpfe«) ehr oder weniger als empirische Gleichungen anzusehen, so dass wir sie an iesem Ort übergehen können.

Für ideale Gase (s. pag. 541) fanden wir, dass der Spannungs- und der Ausehnungscoëfficient ein und dieselbe Grösse ist, welche von der Natur des Gases nabhängig ist. Bei constantem Volumen erhalten wir

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t),$$

lso

$$\alpha = \frac{p_t - p}{p_0 t}.$$

Nach Gleichung (20) hingegen ist

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT = R_1 (1 + \alpha t).$$

venn wir

$$R_1 = 273\, R$$

etzen (pag. 540). Gleicherweise ist

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_1.$$

Subtrahiren wir beide Gleichungen von einander, so

$$(p_t - p_0)(v - b) = R_1 \alpha t = \left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b)\,\alpha t,$$

daher

$$\frac{p_t - p_0}{p_0 t} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right)\alpha = \alpha_p,$$

wenn wir jetzt analog dem früheren α_p den Spannungscoëfficienten des Gases nennen.

Diese von VAN DER WAALS[1]) aus seiner Gleichung gezogene Folgerung sagt vor allem, dass der Spannungscoëfficient bei constantem Volumen von der Tem-

[1]) Die Continuität etc., pag. 62.

peratur unabhängig ist. Natürlich ist diese Behauptung nur insofern aufrecht zu halten, als a für eine Constante gehalten werden kann. Wie schon früher erwähnt, ist das jedoch nur theilweise der Fall. CLAUSIUS[1]) z. B. nimmt direkt an, dass bei Kohlensäure

$$a = \frac{c}{T}$$

ist, wobei c constant ist. Doch genügt auch diese Annahme nicht allenthalben (s. Art. »BOYLE-MARIOTTE'sches Gesetz«). Aus der letzten Annahme geht hervor, dass sich mit wachsender Temperatur alle Gase dem idealen Zustand nähern müssen, indem dann

$$\frac{a}{p_0 v^2} = 0,$$

also

$$\alpha_p = \alpha$$

wird, d. h. der Spannungscoëfficient seinen idealen Werth erreicht.

Innerhalb jener Temperaturintervalle, für welche man a constant setzen kann, ist natürlich auch α_p bei constantem Volumen eine constante Grösse. Halten wir das Volumen nicht constant, so nimmt auch der Spannungscoëfficient verschiedene Werthe an. Für jedes Gas ist jedoch

$$\alpha_p > \alpha$$

und zwar um so mehr, je grösser a, aber auch je grösser p_0, d. h. je dichter das Gas ist. Der Umstand, dass für Wasserstoff die Grösse a als verschwindend klein angesehen werden kann, bietet uns ein Mittel, den idealen Spannungscoëfficienten α zu finden (s. a. a. O.).

Nicht so einfach wie der Spannungscoëfficient lässt sich der Ausdehnungscoëfficient α_v behandeln. Derselbe folgt aus der Gleichung

$$\frac{v_t - v_0}{v_0 t} = \alpha_v.$$

Diese Gleichung würde nun sehr complicirt, sobald wir den Werth von v_t und v_0, wie er sich aus der VAN DER WAALS'schen Gleichung ergiebt, einführen wollten, indem ja diese Gleichung für v vom dritten Grade ist. Für bestimmte Grenzen der Temperatur und des Druckes lassen sich jedoch Vereinfachungen einführen, so dass die Ausdrücke handlicher werden, und sich die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nachweisen lässt. Für Wasserstoff z. B. wird, da $a = 0$ gesetzt werden kann,

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \alpha,$$

mithin

$$\alpha_v < \alpha_p.$$

Bei anderen Gasen findet das Gegentheil statt.

Wir haben bereits erwähnt, dass VAN DER WAALS, CLAUSIUS u. A. ihre Gleichungen nicht allein, wie es eigentlich von theoretischer Seite gefordert werden sollte, auf den Gaszustand bis zu einer gewissen Druckgrenze angewandt haben, sondern dass sie weiter gegangen sind und gezeigt haben, dass auch das Verhalten der Flüssigkeiten sich ähnlichen Gleichungen unterordnet, so dass man für den flüssigen und gasförmigen Zustand eine gemeinsame Gleichung, die sogen. Zustandsgleichung, aufstellen kann. Es ist zu bedauern, dass die Zustandsgleichung für den flüssigen Zustand nur empirische und nicht auch theoretische

---

1) Gasth. pag. 104.

deutung hat, indem wir dann unmittelbar von der kinetischen Theorie der se zu jener der Flüssigkeiten übergehen könnten. Man hat aber vorläufig ch vielfach mit unüberwindbaren Hindernissen zu kämpfen, um eine in jeder insicht exacte Theorie für die Zustandsgleichung aufzustellen. Die beiden pauptursachen davon sind die Berechnung der mittleren Weglänge und die Erforschung der Kräfte, welche die Molekeln auf einander ausüben. Erstere gelang s nur, wenn wir unter ein gewisses Volumen des Gases nicht herabgingen, tztere umgingen wir in der Art, dass wir für den Zuwachs an kinetischer nergie, welchen eine Molekel erlangt, wenn sie aus einem verdichteten Gas in in sehr verdünntes übergeht, eine unendliche Reihe (19) von der Form

$$A = a_0 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots$$

ildeten, wo wir $a_0 = 0$ setzen und alle Glieder mit Ausnahme von $\frac{a_1}{v}$ und vernachlässigen konnten. Wird v immer kleiner, wie es beim Uebergang in en flüssigen Zustand der Fall ist, so werden natürlich die höheren Glieder der eihe immer mehr ins Gewicht fallen. Gleichzeitig ist zu bedenken, dass a_1, a_2 ... Functionen der Temperatur sind, für deren theoretische Bestimmung wir ar keinen Anhaltspunkt haben. Es ist also gar nicht abzusehen, wie wir uns uf diese Weise zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten Bahn brechen könnten. Wir wollen daher für diesen Fall eine ganz andere Methode der Entwickelung inschlagen.

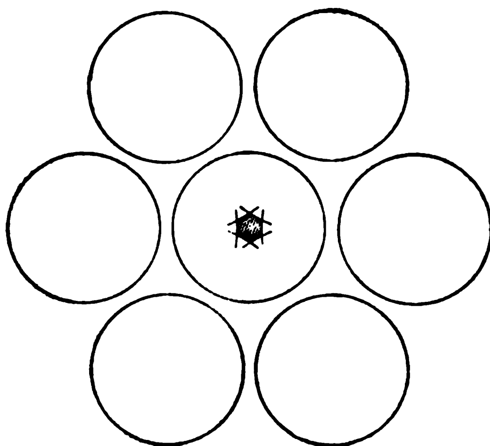
Wir betrachten vorläufig den flüssigen Zustand ohne jede Rücksicht auf den gasförmigen. In den Flüssigkeiten sind die Molekeln nahe aneinander liegend anzunehmen. Die fortschreitende Bewegung wird dadurch bedeutend gehemmt, so dass eine Molekel nur geringe Ortsveränderungen erfährt, während der Hauptantheil der Wärmebewegung in Schwingungen um die Gleichgewichtslage, Drehungen um den Schwerpunkt und intramolekularen Bewegungen besteht, das sind Bewegungen, welche die Atome einer Molekel gegeneinander ausführen. Wegen der kleinen gegenseitigen Entfernung der Molekeln muss in entsprechender Weise die mittlere Weglänge, für welche wir einen mathematischen Ausdruck suchen wollen, sehr klein ausfallen.

Wir müssen bei der Untersuchung der Flüssigkeiten von vornherein auf eine vollständig genaue Theorie verzichten, uns vielmehr damit begnügen, den flüssigen Zustand in seinen Hauptzügen zu charakterisiren, denn nur so ist es uns vorläufig möglich, einen Erfolg zu erzielen. Haben wir ja doch schon bei der Entwickelung der Theorie für die Abweichungen der Gase vom Boyle-Mariotte-Charles-Gay-Lussac'schen Gesetz erfahren müssen, dass wir über eine bestimmte Grenze nicht mehr hinaus können, wollen wir nicht den theoretischen Werth unserer Formeln aufgeben. Indem wir uns dies vor Augen halten, wollen wir die mittlere Weglänge l der Molekeln in einer Flüssigkeit berechnen[1]).

»Vorausgesetzt, die Molekeln seien Kugeln, welche im flüssigen Zustand sehr nahe aneinanderliegen, so wird für die Berechnung der mittleren Weglänge nichts geändert, wenn wir annehmen, die in Betracht gezogene Molekel sei bloss ein materieller Punkt, während alle benachbarten Molekeln den doppelten Radius haben. Dies ist natürlich nur geometrisch denkbar, indem sich ja die einzelnen Kugeloberflächen der Nachbarmolekeln dann durchschneiden

1) Siehe G. Jäger, Wien. Ber. 102, pag. 257.

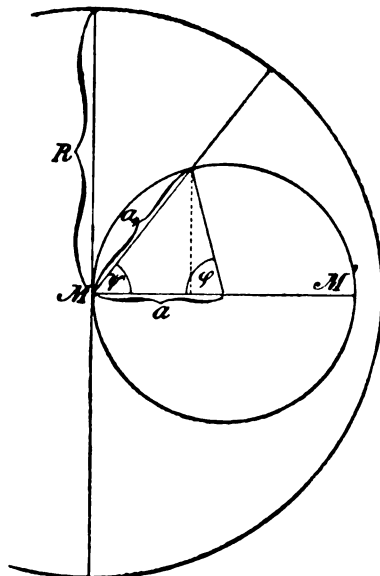
und nur einen kleinen Raum übrig lassen, innerhalb dessen sich der Punkt bewegen kann. Dieser Raum kann aber durchschnittlich von der Kugelgestalt nicht sehr erheblich abweichen, wie man aus der Zeichnung (Fig. 568) ersieht, die einen Querschnitt des Molekelsystems veranschaulicht. In derselben ist der schraffirte Theil der für die Bewegung des Punktes freie Raum. Wir suchen desshalb die mittlere Weglänge eines Punktes in einer Kugel, welche diesem Raum eingeschrieben ist. Dieselbe ist gleich der Summe sämmtlicher Wege, welche der Punkt von einem bestimmten Punkt der Kugelfläche zu allen übrigen Punkten derselben zurücklegen kann, dividirt durch die Zahl dieser Wege«. Letztere müssen nach allen Richtungen gegen das Innere der Kugel gleichmässig vertheilt sein. »Ist daher M (Fig. 569) der Punkt, für welchen wir den mittleren Weg, den er in der Kugel vom Radius a zurücklegen wird, berechnen wollen, so haben wir sämmtliche a_1 zu addiren und durch die Zahl derselben zu dividiren. Denken wir uns nun, von M ausgehend, sämmtliche möglichen Richtungen gezeichnet, so müssen dieselben im Raum gleichmässig vertheilt sein,



(Ph. 568.)

mithin die Oberfläche einer Kugel, welche wir um M als Mittelpunkt schlagen, in gleichmässig vertheilten Punkten treffen. Der Radius dieser Kugel sei R. MM' sei ein Durchmesser der anderen Kugel. Der Winkel ψ, welchen eine beliebige Bewegungsrichtung mit MM' einschliesst, steht dann mit dem Winkel φ in der Beziehung

$$2\psi + \varphi = \pi.$$



(Ph. 569.)

Nennen wir die Zahl der Radien, welche die Flächeneinheit der Kugelfläche vom Radius R treffen, N_1, so ist die Gesammtzahl der in Betracht kommenden Radien

$$2\pi R^2 N_1.$$

Die Zahl der Radien, welchen ein bestimmtes a_1 entspricht, ist sodann durch

$$2\pi R^2 N_1 \sin\psi \, d\psi,$$

die Summe aller Weglängen a_1 mithin durch

$$2\pi R^2 a_1 N_1 \sin\psi d\psi = 4\pi R_2 a N_1 \cos\psi \sin\psi d\psi$$

gegeben, indem nämlich

$$a_1 \sin\psi = a \sin\varphi,$$

also

$$a_1 = a\frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = a\frac{\sin 2\psi}{\sin\psi} = 2a\cos\psi$$

ist. Integriren wir obigen Ausdruck von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, so erhalten wir die Summe

ler möglichen Wege, welche, durch $2\pi R^2 N_1$ dividirt, den mittleren Weg ergiebt. 'ir erhalten mithin

$$l = \frac{4\pi R^2 a N_1 \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\psi \sin\psi d\psi}{2\pi R^2 N_1} = 2a\left[\frac{\sin^2\psi}{2}\right]_0^{\frac{\pi}{2}} = a.$$

Beachten wir nun, dass alle Molekeln in Bewegung sind und führen wir mentsprechend, wie wir es schon früher (pag. 529) gelernt haben, die mittlere lative Geschwindigkeit der Molekeln gegen einander, deren Werth $\frac{4}{3}c$ ist, ein, ergiebt sich

$$l = \frac{3}{4}a,$$

obei c die für alle Molekeln als gleich angenommene absolute Geschwindigkeit r progressiven Bewegung sein soll.

»Nun ist aber, wie man unmittelbar aus der Zeichnung ersieht,

$$a = d - 2r,$$

nn d die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln und r der Radius derlben ist. Daher ist«

$$l = \frac{3}{4}(d - 2r) = \frac{3}{4}d\left(1 - \frac{2r}{d}\right) = \frac{3}{4}d\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right), \tag{22}$$

nn b das Volumen ist, welches die Molekeln thatsächlich mit Materie auslen, v jenes, welches ihnen überhaupt zur Verfügung steht, da dann

$$\frac{(2r)^3}{d^3} = \frac{b}{v}.$$

Analog dem Vorgehen, welches wir für die Berechnung des Gasdruckes efolgt haben, wollen wir jetzt einen Ausdruck für die Beziehung zwischen ruck, Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten suchen. Die Zahl der Zuammenstösse, welche eine Molekel in der Secunde erfährt, ist $\frac{c}{l}$. Denken ir uns wiederum die Molekel als Punkt, so haben wir erfahren, dass ihr zur ewegung ein Kugelraum vom Radius a zur Verfügung steht. Die Fläche dieser ugel ist demnach $4\pi a^2$, und wenn n Molekeln im Volumen v vorhanden sind, o ist $4\pi a^2 n$ die Gesammtfläche, auf welche unser Punkt treffen kann. Die ahl der Stösse auf die Flächeneinheit verhält sich daher zur Gesammtzahl der össe wie Eins zur Gesammtfläche. Also ist die Zahl der Stösse einer Molekel uf die Flächeneinheit in der Secunde

$$\frac{c}{4\pi a^2 n l}.$$

Wir wissen bereits (s. pag. 537), dass jeder Stoss im Mittel eine Bewegungsgrösse mc an die gestossene Wand abgiebt, dass daher der Gesammtdruck der n Molekeln auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{nmc^2}{4\pi a^2 n l}$$

sein wird. Nun ist aber

$$l = \frac{3}{4}a,$$

daher

$$p = \frac{mc^2}{3\pi a^3}.$$

Es handelt sich uns jetzt darum, für a einen entsprechenden Ausdruck zu den. Wir wissen bereits, dass

$$a = d - 2r,$$

also

$$\frac{d}{2} = r + \frac{a}{2}.$$

Wenn jede Molekel als Radius anstatt r die Grösse $\frac{d}{2}$, d. h. die halbe mittlere Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarten Molekeln hätte, so würden unsere Molekeln das Volumen v gerade ausfüllen, da sich dann ihre Oberflächen berühren würden. Es ist daher

$$\frac{4\pi}{3}\left(r + \frac{a}{2}\right)^3 n = \frac{4\pi n r^3}{3} + 2\pi n r^2 a = v.$$

Die übrigen Glieder wollen wir vernachlässigen, da wir $\frac{a}{2}$ gegen r als klein annahmen. Setzen wir

$$\frac{4\pi n r^3}{3} = b,$$

so

$$2\pi n r^2 a = v - b$$

und

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi n}},$$

also

$$a^3 = \left(\frac{v - b}{2\pi n r^2}\right)^3 = \frac{2(v - b)^3}{9\pi n b^2}$$

und daher

$$p = \frac{mc^2}{3\pi a^3} = \frac{3b^2 n m c^2}{2(v - b)^3}. \qquad (23)$$

Es unterscheidet sich also die Gleichung (23) für Flüssigkeiten wesentlich von der entsprechenden Gleichung (17) für die Gase

$$p(v - b) = \frac{nmc^2}{3}.$$

Natürlich genügt Gleichung (23) den Thatsachen noch nicht, da wir die Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, nicht in Betracht gezogen haben. Dieselben spielen hier genau dieselbe Rolle wie bei den Gasen. Wird nämlich ein Gas allmählich bis zur Flüssigkeit verdichtet, so ist die Wirkung der Kräfte zwischen den Molekeln keine andere, als dass die lebendige Kraft der Molekeln eine Aenderung erfährt, so dass wir, entsprechend der Gleichung (18), schreiben können

$$p = \frac{3b^2 n}{2(v - b)^3}(mc^2 + A), \qquad (24)$$

wobei A jene Arbeit ist, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit vollständig entfernt wird.

Es ergiebt dies dieselbe Ueberlegung, welche wir schon früher bezüglich der Gase machten. Ja wir können die Zeichnung (Fig. 567), wie es STEFAN[1]) gethan hat, ohne weiteres auf Flüssigkeiten anwenden, wenn wir unter AB bezüglich $A'B'$ uns die jeweilige Oberfläche der Flüssigkeit vorstellen. Es folgt dann, dass, um eine Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen, dieselbe Arbeit erfordert wird, welche man zum Transport der Molekel von der Oberfläche der Flüssigkeit in das Innere des darüber lagernden Dampfes benöthigt, wobei jedoch die Flüssigkeit als unzusammendrückbar angesehen werden muss, während der Dampf keine Abweichung vom BOYLE-CHARLES-

[1]) WIED. Ann. 22.

en Gesetz aufweisen soll. Beides trifft natürlich nur angenähert zu. Nur im ne der Annäherung sind daher auch alle unsere Folgerungen aufzufassen.

Die Arbeitsgrösse A ist natürlich eine Function der Temperatur und des lumens der Flüssigkeit. Schreiben wir etwa

$$A = -\frac{2(v-b)^3}{3b^2n}P, \tag{25}$$

bei also P abermals eine entsprechende Function der Temperatur und des lumens ist, so wird die Gleichung (24)

$$(p+P) = \frac{3b^2nmc^2}{2(v-b)^3}. \tag{26}$$

Diese Gleichung hat eine gewisse Aehnlichkeit mit jener von VAN DER WAALS, nn wir

$$P = \frac{a}{v^2}$$

tzen. P muss natürlich die Dimensionen eines Druckes haben, weshalb auch N DER WAALS $\frac{a}{v^2}$ den inneren Druck nennt, indem er die LAPLACE'sche heorie der Capillarität (s. Art. »Capillarität«) adoptirt.

Wir haben eigentlich keine rechte Ursache, vom inneren Druck zu reden; nn das, was nach unserer Theorie, entsprechend den Thatsachen, in die leichung eingeführt wird, ist nicht die Grösse P, sondern A, d. i. eine Arbeitsrösse. P fällt naturgemäss sehr gross aus. So erhält VAN DER WAALS[1]) für ether 1310 Atm., für Alkohol 2330 bezüglich 2050, für Schwefelkohlenstoff 75 Atm. Diese Zahlen können von vornherein natürlich nur als in der rössenordnung zutreffend betrachtet werden, da ja die Anwendung der VAN DER AALS'schen Gleichung für den flüssigen Zustand, vom theoretischen Standpunkt etrachtet, nicht mehr zulässig ist.

Wir wollen einen anderen Weg verfolgen, die Grösse des sogen. inneren ruckes zu berechnen. Nach STEFAN[2]) kann man die Grundgleichung der ydrostatik (s. diesen Art.) in die Form

$$dp = \rho S ds$$

ingen. »dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds, ρ die ichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung n ds wirkende Kraft. Bezieht man die Gleichung auf eine endliche Strecke ischen zwei Punkten M_1 und M_2, in welchen der Druck die Werthe p_1 und p_2 at, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, dass ρ constant ist, in

$$p_2 - p_1 = \rho A',$$

nd bedeutet A' die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei er Ueberführung der Masseneinheit aus dem Punkt M_1 in den Punkt M_2 isten. Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Innern derelben, so ist, wenn von äusseren Kräften abgesehen wird, A' die Arbeit, welche ie Molekularkräfte leisten, wenn die Masseneinheit aus der Oberfläche in das nere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet erden muss, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die berfläche gebracht wird.« In dieser Bedeutung wollen wir A' künftig gerauchen.

---

1) Die Continuität etc., pag. 105.

2) WIED. Ann. 22, pag. 658.

Ist a die Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine Molekel aus dem Inneren in die Oberfläche zu bringen, so ändert sich a mit der Temperatur proportional A, wenn wir, was für genügend niedrige Temperaturen erlaubt ist, die Aenderung von ρ vernachlässigen. a ist aber auch proportional der Capillaritätsconstanten, d. i. jener Arbeit, welche nothwendig ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um die Flächeneinheit zu vergrössern[1]). Daher ist

$$a = a_0(1 - \varepsilon t)$$

und

$$A' = A_0'(1 - \varepsilon t),$$

wenn wir mit ε den Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstanten, mit a_0 und A_0' die entsprechenden Werthe für die Temperatur 0° bezeichnen.

Ist der äussere Druck p_1, unter welchem die Flüssigkeit steht, wie es gewöhnlich der Fall ist, klein, so können wir p_1 gegen p_2 vernachlässigen und erhalten dann für den inneren Druck

$$P = \rho A_0'(1 - \varepsilon t) = P_0(1 - \varepsilon t).$$

Auf Grund der berechtigten Vernachlässigung wird dann Gleichung (26)

$$P_0(1 - \varepsilon t) = \frac{3b^2nmc^2}{2(v - b)^3} = \frac{C(1 + \alpha t)}{(v - b)^3},$$

wenn wir

$$C = \frac{3b^2nmc_0^2}{2}$$

setzen. Daraus folgt

$$(v - b)^3 = \frac{C}{P_0} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t}.$$

Diese Gleichung giebt uns die Beziehung zwischen dem Volumen und der Temperatur einer Flüssigkeit, sie lehrt uns gleichzeitig das Molekularvolumen b und den inneren Druck P kennen, da wir ja die Grösse nmc_0^2 aus dem BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz erhalten, wenn wir entsprechend der Regel von AVOGADRO nm gleich dem Molekulargewicht der Flüssigkeit nehmen.

Thatsächlich schliesst sich unsere Gleichung, was die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten betrifft, soweit es die gemachten Vernachlässigungen erwarten lassen, den Beobachtungen an. Auch für die Grösse des inneren Druckes erhalten wir Werthe, welche zwar kleiner als die VAN DER WAALS'schen sind, aber in der Grössenordnung mit diesen übereinstimmen.

Wichtiger als der sogen. innere Druck erscheint nach unserer Theorie, welche ja eine kinetische ist, die progressive Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln. Nennen wir dieselbe c_1, so ist sie nach Gleichung (24) durch

$$mc_1^2 = mc^2 + A$$

gegeben, woraus nach Gleichung (25)

$$c_1^2 = c^2 - \frac{2(v - b)^3}{3b^2nm}P$$

folgt. Es ist also c_1^2 gegen c^2 sehr klein. Ja wir können ohne Weiteres, wie wir früher den äusseren Druck gegenüber dem inneren vernachlässigt haben, jetzt die Grösse c_1^2, d. h. das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln gegenüber jenem der Dampfmolekeln vernachlässigen.

Wir müssen demnach annehmen, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln bei der Condensation eines Dampfes fast vollständig in Wärme umgewandelt wird, die demnach einen Hauptbestandtheil der Verdampfungswärme ausmachen wird. Mit zunehmender Temperatur wächst c_1^2 viel

[1]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 99, pag. 867; 101, pag. 920.

scher als c^2, welches proportional der absoluten Temperatur ist. Das raschere achsthum von c_1^2 geht schon daraus hervor, dass bei der kritischen Tempeatur (siehe Art. mechanische Wärmetheorie)

$$c_1^2 = c^2$$

rden muss.

Nennen wir den Compressionscoëfficienten einer Flüssigkeit (siehe Art. ydrostatik) $\varkappa$, so ist

$$v = v'(1 - \varkappa p),$$

iter v und v' wiederum die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina und unter p en Druck verstanden. Aus Gleichung (26) erhalten wir

$$(v - b)^3 = \frac{3b^2nmc^2}{2(p + P)} = \frac{3b^2nmc^2}{2P\left(1 + \frac{p}{P}\right)} = \frac{3b^2nmc^2}{2P}\left(1 - \frac{p}{P}\right),$$

so

$$v - b = \sqrt[3]{\frac{3b^2nmc^2}{2P}}\left(1 - \frac{p}{3P}\right)$$

dem p gegen P eine sehr kleine Grösse ist, so dass alle Glieder höherer rdnung vernachlässigt werden können. Nach dieser Gleichung ist nun

$$v' = b + \sqrt[3]{\frac{3b^2nmc^2}{2P}}.$$

Wir können daher schreiben

$$v = v'\left(1 - \frac{\sqrt[3]{\frac{3b^2nmc^2}{2P}}}{3Pv'}p\right) = v'\left(1 - \frac{v' - b}{3Pv'}p\right),$$

raus

$$\varkappa = \frac{v' - b}{3Pv'} \tag{27}$$

d

$$P = \frac{v' - b}{3\varkappa v'}$$

gt. Da aber v und v' nur wenig von einander verschieden sind, so ist es aubt,

$$P = \frac{v - b}{3\varkappa v}$$

setzen. Auch nach dieser Formel erhalten wir für den inneren Druck Werthe, lche sich der Grössenordnung nach mit jenen der früheren Methoden vollndig decken.

Wir wissen (siehe pag. 556), dass

$$P = P_0(1 - \varepsilon t)$$

ist, weshalb wir nach Gleichung (27)

$$\varkappa = \frac{v - b}{3vP_0(1 - \varepsilon t)}$$

etzen können. Da $v - b$ mit zunehmender Temperatur wächst, ferner ε immer ositiv ist, so folgt daraus, wie es auch thatsächlich der Fall ist, dass $\varkappa$ mit achsender Temperatur sehr rasch zunimmt.

Weiteres über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten werden wir später ei den entsprechenden einschlägigen Kapiteln der Theorie der Gase kennen rnen.

Anmerkung. Zur Literatur obigen Gegenstandes sei noch angeführt:

O. E. Meyer, de gasorum theoria, Vratisl. 1866.

J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 35, pag. 195. 1868.

L. PFAUNDLER, Wien. Ber. (2) 63, pag. 159—169; POGG. Ann. 144, pag. 428—43

v. LANG, Wien. Ber. 64, pag. 485. 1871; POGG. Ann. 145, pag. 290.

A. NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 7, pag. 339—348; Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 86 4, pag. 22—25, 270—273; 2, pag. 690—693. 1870; Phil. Mag. (4) 39, pag. 317—32

J. THOMSON, Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 828—830, 949—955; 4, pag. 183—186 596. 1870.

ZÖPFRITZ, LIEB. Ann. suppl. 7, pag. 348—354; 154, pag. 135—137. 1870.

LOTHAR MEYER, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 25—32. 1870.

R. A. MEES, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 196—199, 842. 1870.

Fr. MOHR, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 78—84, 491—501. 1870.

BLASERNA, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 413. 1870.

D. J. KORTEWEG, Arch. néerl. 12, pag. 254—261. 1877; WIED. Ann. 12, pag. 13 1881; Nat. 45, pag. 277. 1892.

H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 12, pag. 127—136, 660—661. 1881.

E. H. AMAGAT, Compt. rend. 94, pag. 847—851. 1882.

G. KREBS, WIED. Ann. 22, pag. 295—303. 1884.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 94 (2), pag. 613—643, 891—918; Phil. Mag. pag. 305—333. 1887.

TAIT, Phil. Mag. (5) 23, pag. 433—434; Trans. Roy. Soc. Edinb. 36, pag. 257—27

C. J. KOOL, Arch. de Genève 27, pag. 474—476; 28, pag. 72—74. 1892.

F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467—492. 1893.

N. N. PIROGOW, Zeitschr. f. Math. und Phys. 37, pag. 257—290. 1892.

L. NATANSON, Arch. des sciences phys. et. nat. (3) 28, pag. 112—122. 1892.

Siehe ferner das Kapitel: Eigenschaften der Molekeln.

Specifische Wärme.

Indem wir unter der in einem Körper enthaltenen Wärmemenge anderes als die Summe der kinetischen Energien seiner kleinsten Th verstehen, können wir uns nach der kinetischen Theorie ohne Weiteres ü in einem Gase vorhandene Wärmemenge eine Vorstellung machen. Betr wir die Masseneinheit des Gases, so wird in der Gleichung (13)

$$nm = 1,$$

daher

$$pv = \frac{c^2}{3},$$

mithin die gesammte im Gas enthaltene kinetische Energie

$$\frac{c^2}{2} = \frac{3}{2}pv.$$

Nun ist aber (pag. 540)

$$\frac{c^2}{2} = \frac{c_0^2}{2}(1 + \alpha t),$$

wenn $\frac{c_0^2}{2}$ die kinetische Energie bei der Gefriertemperatur des Wassers ist. Mit

$$\frac{c_0^2 \alpha}{2}$$

jene Energiemenge, um welche die gesammte kinetische Energie des Gas einer Temperaturerhöhung von 1° C. zunimmt. Lassen wir dabei das Vol v constant, so entspricht diese Energiemenge der zugeführten Wärmen indem letztere lediglich zur Energieerhöhung des Gases verwendet wird. D aber nichts anderes als die specifische Wärme des Gases bei constantem Vol Dieselbe ist demnach

$$\gamma = \frac{c_0^2 \alpha}{2A} = J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

wenn wir das mechanische Wärmeäquivalent mit A und den reciproken Werth davon, d. i. das calorische Arbeitsäquivalent, mit J bezeichnen (siehe Art. Mechanische Wärmetheorie). Dieses Resultat fand auf ähnlichem Weg schon JOULE[1]).

Führen wir unserem Gase Wärme zu und lassen dabei den Druck constant, so erhalten wir für das Volumen

$$v = v_0(1 + \alpha t).$$

Die Zunahme des Volumens für 1° Temperaturerhöhung ist demnach $v_0 \alpha$. Dabei hat das Gas den äusseren Druck p, unter welchem es steht, zu überwinden, infolgedessen die Arbeit

$$p v_0 \alpha$$

zu leisten. Wenn wir demnach die Temperatur der Masseneinheit Gas unter constantem Druck um 1° erhöhen, so haben wir nicht nur die Wärmemenge

$$\gamma = J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

sondern auch noch die Wärmemenge

$$J p v_0 \alpha$$

zuzuführen. Die gesammte zugeführte Wärmemenge ist also

$$\Gamma = J\alpha \frac{c_0^2}{2} + J p v_0 \alpha = J\alpha \frac{c_0^2}{2} + J\alpha \frac{c_0^2}{3} = \frac{5}{3} J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

indem ja

$$p v_0 = \frac{c_0^2}{3}$$

ist. Daraus folgt für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = \frac{5}{3}.$$

Da nun für zwei verschiedene Gase (s. pag. 540) bei derselben Temperatur

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2}$$

ist, so heisst das: Im gasförmigen Zustand hat eine jede Molekel dieselbe specifische Wärme. In Folge der Regel von AVOGADRO können wir dies auch so ausdrücken: Die Wärmecapacitäten der Gase sind verkehrt proportional den Molekulargewichten, oder: Bezogen auf gleiche Volumina ist für alle Gase die specifische Wärme gleich. Es ist das ein Analogon zum DULONG-PETIT'schen Gesetz, welches für feste Körper aussagt, dass für alle Atome die specifische Wärme dieselbe sei. (S. Art. specifische Wärme). Um jedoch etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, sei gleich hier erwähnt, dass das bisher Gesagte nur bei jenen Gasen gültig ist, deren Molekeln keine andere Bewegungsform als die fortschreitende besitzen. Solche Molekeln nennen wir dann einatomige Molekeln, wie sie sich z. B. im Dampfe des Quecksilbers, des Cadmiums Argons und Heliums vorfinden.

Darum hat auch CLAUSIUS[2]) einen Unterschied zwischen der Gesammtenergie H und der Energie der fortschreitenden Bewegung K der Molekeln gemacht. Molekeln nämlich, welche aus mehr als einem Atom bestehen, besitzen neben der Energie der fortschreitenden Bewegung noch jene, welche ihren Sitz in der Rotation der Atome um den gemeinsamen Schwerpunkt und Schwingungen gegen denselben hat. Wenn wir daher alles auf die Masseneinheit des Gases beziehen, so müssen wir

1) Phil. Mag. (4) 14, pag. 215.
2) POGG. Ann. 100, pag. 377.

$$K = J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

hingegen

$$\gamma = \frac{J\alpha c_0^2}{2} + k = H$$

setzen, wobei k jener Betrag der specifischen Wärme ist, welcher von Energie der Atome in Folge der Schwingungen gegeneinander und der Rot der Molekeln herrührt. Es ist dann weiter

$$\Gamma = \gamma + Jpv_0\alpha = \frac{5}{3}\frac{J\alpha c_0^2}{2} + k.$$

Aus diesen Gleichungen findet man leicht

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\left(\frac{\Gamma}{\gamma} - 1\right).$$

Beziehen wir die specifische Wärme anstatt auf die Gewichtseinheit die Volumeneinheit und nennen wir sie, entsprechend dem früheren, Γ_1, be γ_1, so folgt

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2}\frac{\Gamma_1 - \gamma_1}{\gamma_1}.$$

Da nun alle Gase denselben Ausdehnungscoëfficienten haben, und sich beiden specifischen Wärmen nur um die in Wärmemaass ausgedrückte äus Arbeit unterscheiden, welche die Gase bei constantem Druck in Folge Temperaturerhöhung um 1° zu leisten haben, so ist $\Gamma_1 - \gamma_1$ für alle Gase und dieselbe Grösse. Mithin »ist das Verhältniss $\frac{K}{H}$ der nach der Vol einheit gerechneten wahren specifischen Wärme der Gase gekehrt proportional«, wenn wir unter der wahren specifischen Wärme bei constantem Volumen verstehen.

Schreiben wir die Gleichung (28) in der Form

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = 1 + \frac{2}{3}\frac{K}{H}.$$

und überlegen wir, dass $\frac{K}{H}$ zwischen Null und Eins liegen muss, so folgt

$$1 < \frac{\Gamma}{\gamma} < \frac{5}{3}.$$

Diese Folgerung hat sich thatsächlich in allen Fällen bestätigt. Den grös Werth, d. i. $\frac{5}{3}$ erhält $\frac{\Gamma}{\gamma}$, wie bereits nachgewiesen wurde, für einato Molekeln, da für dieselben

$$K = H$$

wird. Für zweiatomige Molekeln ergiebt die Beobachtung (s. Art. specifi Wärme der Gase) für $\frac{\Gamma}{\gamma}$ Werthe, welche wenig von 1·4 abweichen. Für und mehratomige Molekeln lassen sich keine Gesetzmässigkeiten mehr erken

Es ist natürlich nicht schwer, die relative Energiemenge zu bestim welche einem Atom zukommt, indem man K von H subtrahirt und durch Zahl der Atome einer Molekel dividirt. Man fand so z. B., dass die Ene eines Atoms immer kleiner als die Energie der fortschreitenden Bewegung e Molekel ist.

Der Umstand, dass für Gase mit zweiatomigen Molekeln das Verhältniss specifischen Wärme eine ziemlich constante Grösse ist, war verlockend, di

Verhältniss theoretisch zu begründen. Wir wollen darauf verzichten, die dahingehenden Untersuchungen wiederzugeben, indem ja hier doch Theorie und Beobachtung nur mangelhaft oder gar nicht übereinstimmen, und die verschiedenen Theorien in der Regel sehr gezwungen sind. Es genüge daher bezüglich des Näheren auf folgende Arbeiten hinzuweisen:

L. Boltzmann, Wien. Ber. 63 (2), pag. 397. 1871.

Otto Pilling, Ueber die Beziehungen der Wärmecapacität der Gase zu den zwischen Atomen wirkenden Kräften. Jena 1876.

H. F. Eddy, Soc. Proc. Ohio Mech. Inst. 1883, pag. 26—43.

Violi, Atti R. dei Lincei (3) Trans. 7, pag. 112—119. 1883.

G. de Franchis, Atti R. Acc. dei Lincei (4) 1, pag. 203—210, 331—335, 371—374 1885.

Charles V. Burton, Phil. Mag. (5) 24, pag. 166—167. 1887.

Dissociation.

Haben wir ein Gas mit mehratomigen Molekeln, so setzt sich die Energie einer Molekel, wie wir bereits wissen, aus der Energie der fortschreitenden Bewegung, jener der Rotation der Molekeln und der Atomenergie zusammen, wenn wir unter letzterer jene Energie verstehen, welche aus der schwingenden Bewegung der Atome von und gegen den Schwerpunkt der Molekel resultirt. Jeder Theil der Energie wächst mit der Temperatur. Folglich müssen die Atome in Folge der wachsenden Rotation eine immer grössere Fliehkraft, in Folge der Bewegung gegen den gemeinsamen Schwerpunkt eine immer grössere Lockerung in ihrem Zusammenhalt erlangen, da wir die Kräfte, welche die Atome in der Molekel zusammenhalten, nicht als unendlich gross ansehen können. Demnach muss mit steigender Temperatur schliesslich der Fall eintreten, dass der Zusammenhalt der Atome vollständig aufgehoben wird, dass sich die Molekel zerlegt. Wenn wir also die Temperatur eines Gases mit mehratomigen Molekeln immer mehr steigern, so wird sich in Folge des Vertheilungsgesetzes der Geschwindigkeiten ein immer grösserer Theil der Gasmolekeln zerlegen. Es wird die Zahl der freien Molekeln eine immer grössere werden, was zurFolge hat, dass der Druck des Gases in rascherem Maass wachsen muss, als es das Boyle-Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz erwarten lässt. Es lässt sich an vielen Gasen ferner nachweisen, dass eine derartige Zerlegung der Molekeln nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck, unter welchem sich das Gas befindet, abhängig ist. Dieser Einfluss ist derart, dass sich eine Molekel um so leichter zerlegt, je geringer der Druck ist. Es haben daher die Stösse, welche eine Molekel von den anderen erfährt, eine zusammenhaltende Wirkung für die Atome, die natürlich um so grösser ist, je zahlreicher die Stösse erfolgen, d. h. je dichter das Gas ist. Man pflegt diese Erscheinung der Zerlegung von Gasmolekeln mit dem Namen »Dissociation der Gase« zu belegen (s. Art. Dämpfe). Wie aus dem früheren hervorgeht, muss die kinetische Theorie vollständigen Aufschluss über den Vorgang der Dissociation geben können.

In der allgemeinsten und ausführlichsten Form hat die Theorie der Dissociation L. Boltzmann[1]) entwickelt. Derselbe geht von der Ansicht aus, dass die zu einer Molekel gehörigen Atome als nicht dissociirt anzusehen sind, sobald der Raum, innerhalb dessen sie sich befinden, eine bestimmte Grösse nicht überschreitet. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher dies stattfindet, lässt sich unter Zuziehung der Geschwindigkeit und der chemischen Anziehung der

[1]) Wied. Ann. 32, pag. 39.

Molekeln berechnen, woraus dann der Grad der Dissociation hergeleitet werden kann.

L. NATANSON[1]) geht folgendermaassen vor: »Die Bedingungen dafür, dass ein Molekül entsteht, wenn zwei Atome zusammentreffen, wird, je nach den über die gegenseitige Einwirkung der Atome angenommenen Voraussetzungen sehr verschieden sein. Als Hypothese (α) wollen wir jene Annahme bezeichnen, woraus sich in Bezug auf den Verlauf eines Zusammenstosses zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle ergeben: entweder ist der Zusammenstoss ein »associirender« (die Bewegung wird in eine stationäre umgewandelt, ein Molekül wird gebildet) oder ein »normaler« (die Atome gehen sogleich und von selbst auseinander), wie solche von den Molekülen gewöhnlicher Gase beständig ausgeführt werden. Mit dieser Hypothese (α) müssen wir natürlich zugleich annehmen, dass ein Molekül, welches einmal entstanden ist, nicht von selbst zerfallen kann, dass dies nur durch äussere Einwirkung geschehen kann. Als Hypothese (β) wollen wir dagegen jede Annahme bezeichnen, wonach der obige Unterschied fehlt: zwei zusammentreffende Atome gehen immer über kurz oder lang von selbst auseinander. Es kann nur der Zeitraum, während dessen sie ein System bilden, je nach den Umständen der Bewegung verschieden gross ausfallen. Alsdann ist zwischen einem Zusammenstoss und der Bildung eines Moleküls keine scharfe Grenze vorhanden: während der Zeitdauer des Zusammenstosses bilden eben die Atome ein Molekül. Dann ist jeder Zusammenstoss ein associirender, jedes Molekül muss eine gewisse Zeit existiren und dann von selbst zerfallen.« Wir sehen, dass die Hypothese (β) nur in anderen Worten die Ansicht BOLTZMANN's wiedergiebt. Beide Hypothesen kleidet NATANSON in mathematische Formeln, gelangt jedoch für die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur zu solch verwickelten Ausdrücken, dass es einen nicht abzusehenden Zeitaufwand kosten würde, die Formeln an einem Beispiel zu verificiren. Er begnügt sich deshalb auch damit, für die extremen Fälle einer sehr niedrigen und einer sehr hohen Temperatur zu zeigen, dass in dem einen Fall keine, im anderen vollständige Dissociation eintritt.'

Wenn wir daher eine praktisch brauchbare Theorie haben wollen, so bleibt uns wiederum nichts anderes übrig, als zu Gunsten der Einfachheit auf die vollkommene Strenge zu verzichten. Zu dem Zweck wollen wir von folgender Ueberlegung ausgehen[2]). Wir nehmen an, dass die Dissociation einer Molekel an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden ist. Sobald also die kinetische Energie einer Molekel eine gewisse Grösse übersteigt, wird sie in ihre Theilmolekeln zerfallen. Nach dem Zerfall wird jedoch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung einer jeden Theilmolekel kleiner sein als jene der undissociirten Molekel, oder was dasselbe ist, nach der Dissociation wird sich im Allgemeinen die Theilmolekel auf einer niedrigeren Temperatur als der Dissociationstemperatur befinden. Um daher das Gas auf constanter Temperatur zu erhalten, ist es nothwendig, eine gewisse Wärmemenge zuzuführen, welche man die Dissociationswärme nennt.

Sollen sich die dissociirten Molekeln wieder zu ursprünglichen vereinigen, so muss ihnen die Dissociationswärme erst entzogen, d. h. ihre Temperatur muss erst um eine ganz bestimmte Grösse herabgesetzt werden. So oft also in einem theilweise dissociirten Gas eine undissociirte Molekel die Dissociations-

[1]) WIED. Ann. 38, pag. 288.

[2]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 100, pag. 1183. 1891; 104 (2), pag. 671-679. 1895.

temperatur erreicht, wird sie sich in ihre Theilmolekeln zerlegen, und so oft die Theilmolekeln bei der entsprechend niedrigeren Temperatur zusammentreffen, werden sie sich zu einer Molekel vereinigen. Treffen bei einer bestimmten mittleren Temperatur des Gases beide Fälle während derselben Zeit gleich oft ein, so haben wir einen stationären Zustand, und es ist damit der Grad der Dissociation bei der bewussten Temperatur definirt.

Wir wollen die Zahl der nicht dissociirten Molekeln, welche in der Masseneinheit des Gases enthalten sind, N_1 nennen. Die Zahl der dissociirten sei im nicht dissociirten Zustand N_2. Zerlegt sich also bei der Dissociation jede Molekel in zwei neue (nur diesen Fall wollen wir untersuchen), so ist die Gesammtzahl der in der Masseneinheit des theilweise zerlegten Gases vorhandenen freien Molekeln

$$N_1 + 2N_2.$$

Wir setzen nun weiter voraus, dass die Theilmolekeln untereinander gleichartig seien, wie es etwa bei der Untersalpetersäure, dem Joddampf und vielen anderen Gasen der Fall ist.

Hat das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten für ideale Gase seine Giltigkeit, so muss es angenähert auch für gewöhnliche Gase gelten. Deshalb wollen wir es auch ohne weiteres als gültig in unsere Rechnung einführen. Nach demselben ist von N Molekeln die Zahl derjenigen, welche sich mit einer zwischen c und $c + dc$ liegenden Geschwindigkeit bewegen,

$$\nu = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\,\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc.$$

(siehe den Ausdruck (3), pag. 523). Wir setzen hier für das sich in der ursprünglichen Formel befindliche α den Buchstaben γ, weil wir im Späteren unter α den Ausdehnungscoëfficienten der Gase verstehen wollen.

Ist die mittlere Geschwindigkeit einer Molekel $\bar{c}$, die mittlere Weglänge l, so ist $\frac{\bar{c}}{l}$ die Zahl der Zusammenstösse einer, $\frac{N\bar{c}}{l}$ die sämmtlicher Molekeln. Es erlangen daher in der Secunde

$$\frac{4N\bar{c}}{\sqrt{\pi}\,l\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

Molekeln eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$. Ist die Geschwindigkeit, welche der Dissociationstemperatur entspricht, c_1, so werden alle Molekeln, für welche

$$c > c_1$$

ist, sich zerlegen. Der zuletzt gefundene Ausdruck giebt daher auch die Zahl der Molekeln von entsprechender Geschwindigkeit an, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen.

Wir hatten mehrmals schon Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass es für alle Resultate, welche nur einen Mittelwerth der Geschwindigkeit enthalten, von keinem erheblichen Einfluss ist, ob wir von vornherein allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit zuschreiben, oder das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz annehmen Diesmal wollen wir den entgegengesetzten Weg einschlagen und in unsere Formel anstatt der mittleren Geschwindigkeit $\bar{c}$ die wirkliche c einsetzen. Führen wir noch die neue Veränderliche

$$x = \frac{c}{\gamma}$$

ein, so erhalten wir für obigen Ausdruck

$$\frac{4N\gamma}{\sqrt{\pi}\,l} x^3 e^{-x^2} dx.$$

Wir haben bereits (pag. 561) erwähnt, dass die Dissociation auch von der Dichte des Gases abhängt; denn wenn wir auch annehmen müssen, dass bei einem genügend starken Stoss eine undissociirte Molekel zerfällt, so kann dieser Zerfall durch nachfolgende Stösse verhindert werden, und zwar um so sicherer, je rascher die Stösse aufeinander folgen, d. h. je kleiner die mittlere Weglänge l ist. Wir wollen dies dadurch in Rechnung ziehen, dass wir die Zahl der sich zerlegenden Molekeln der Weglänge l proportional setzen. Es wird dann unsere Formel für die Zahl der in der Zeiteinheit dissociirten Molekeln

$$\frac{4aN\gamma}{\sqrt{\pi}} x^3 e^{-x^2} dx.$$

wobei a der entsprechende Proportionalitätsfaktor ist.

Entspricht der Dissociationstemperatur die Geschwindigkeit x_1, so ergiebt sich für die Zahl sämmtlicher Molekeln, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen

$$\frac{4aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2}. \tag{29}$$

Wir haben hier nach der obigen Annahme

$$N = N_1$$

gesetzt, welches die Zahl der nicht dissociirten Molekeln bedeutet. Die Formel (29) ist natürlich nicht strenge begründet, doch wird das schliessliche Resultat unsere Annahmen rechtfertigen.

Wir wissen, dass γ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist. Wir können es daher durch

$$\gamma = \gamma_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

darstellen, wenn γ_0 die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist. Nach dem obigen ist dann

$$x_1 = \frac{c_1}{\gamma} = \frac{c_0\sqrt{1 + \alpha t_1}}{\gamma_0\sqrt{1 + \alpha t}},$$

wobei jetzt unter t_1 die Dissociationstemperatur einer Molekel zu verstehen ist.

Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Zahl der in der Zeiteinheit von neuem sich bildenden Molekeln zu finden. Nach den bereits gemachten Auseinandersetzungen ist eine solche Neubildung nur möglich, wenn zwei zusammentreffende Theilmolekeln eine gewisse Geschwindigkeit — wir wollen sie ξ nennen — nicht überschreiten. Ist die Zahl der Zusammenstösse einer Theilmolekel mit den übrigen gleichartigen Molekeln C, so ist wiederum nach dem MAXWELL'schen Gesetz die Zahl jener Stösse, durch welche die Molekel eine Geschwindigkeit erlangt, welche zwischen 0 und ξ liegt, gleich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} C \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx,$$

die Wahrscheinlichkeit aber, dass die zweite Molekel ξ nicht übersteigt, ist

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx.$$

Das Produkt beider Wahrscheinlichkeiten giebt somit an, wie oft in der Zeiteinheit eine Theilmolekel mit einer anderen zu einer ursprünglichen Molekel sich zu vereinigen in die Lage kommt. Multipliciren wir dieses Produkt noch

mit der halben Anzahl der überhaupt vorhandenen Theilmolekeln, so erhalten wir die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln. Die Zahl der vorhandenen Theilmolekeln bezeichneten wir oben mit $2N_2$; demnach ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{16}{\pi} N_2 C \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2.$$

$$C = \sqrt{2} N \pi \sigma^2 \bar{c} = 2\sqrt{2\pi} N \sigma^2 \gamma$$

(s. pag. 532), da (pag. 524)

$$\bar{c} = \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}}$$

ist. Wenden wir diese Formeln auf unsern Fall an, so haben wir zu beachten, dass

$$N = \frac{2N_2}{v}$$

zu setzen ist, wenn v das Volumen der Masseneinheit des Gases bedeutet, dass ferner der neue Werth von γ, welchen wir γ' nennen wollen, mit dem alten γ in der Beziehung

$$\gamma' = \gamma\sqrt{2}$$

steht, da ja die Masse der nicht dissociirten Molekel die doppelte einer dissociirten ist, so dass

$$2m\gamma^2 = m\gamma'^2$$

wird. Mit Berücksichtigung alles dessen ergiebt sich für die Zahl der sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{128 N_2^2 \sigma^2 \gamma}{\sqrt{\pi} v} \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2. \tag{30}$$

Natürlich ist auch die Begründung dieser Grösse nicht strenge, da ja eine Molekel, deren Geschwindigkeit kleiner als ξ ist, sich noch mit einer Molekel vereinigen können wird, welche eine grössere Geschwindigkeit als ξ besitzt, wenn nur die kinetische Energie beider den erlaubten Grenzwerth nicht übersteigt. Wir haben uns also auch hier zur Vereinfachung der Rechnung wieder gestattet, gleich von vornherein Mittelwerthe einzuführen.

Für den Fall eines stationären Zustands müssen nun die Ausdrücke (29) und (30) einander gleich sein, also

$$a N_1 (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2} = 64 \sigma^2 \frac{N_2^2}{v} \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2, \tag{31}$$

wenn wir gleich die leicht ersichtlichen Kürzungen durchführen. Diese Gleichung hat die Form

$$N_1 = \frac{N_2^2}{v} f(t), \tag{32}$$

wobei $f(t)$ die entsprechende Function der Temperatur ist. Dieselbe Gleichung ergeben die verschiedenen Theorien der Dissociation[1]), und es lässt sich aus derselben sehr einfach die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck herleiten. Nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz muss nämlich

$$pv = k(N_1 + 2N_2)(1 + \alpha t) \tag{33}$$

[1]) Siehe neben den bereits angeführten Abhandlungen VAN DER WAALS, Verslagen en Mededeelingen d. kon. Ak. d. Wet. (2) 15, pag. 199. 1880. — J. J. THOMSEN, Phil. Mag. (5) 18 pag. 233. 1884. — F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467. 1893.

sein, wobei k eine entsprechende Constante ist. Aus dieser und Gleichung (32) folgt

$$p\,\frac{f(t)}{k(1+\alpha t)} = \frac{N_1^2}{N_2^2} + 2\,\frac{N_1}{N_2}.$$

Nennen wir d die Dichte des theilweise, δ jene des vollständig dissociirten Gases, so ist wiederum nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz

$$\frac{\delta}{d} = \frac{N_1 + 2N_2}{2(N_1 + N_2)}.$$

Aus dieser Gleichung folgt dann

$$p = a\,\frac{\delta(d-\delta)}{(2\delta - d)^2},$$

wenn wir

$$a = \frac{4k(1+\alpha t)}{f(t)}$$

setzen. Diese Gleichung für die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck stimmt mit den Beobachtungen gut überein. Sie wurde zuerst auf thermodynamischem Wege von GIBBS und anderen abgeleitet. (Siehe Art. Mechanische Wärmetheorie).

Es erübrigt uns noch, die Function $f(t)$ zu entwickeln und zu zeigen, dass auch für die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur Theorie und Beobachtung gleiche Resultate ergeben. Zur Integration der Gleichung (31) benützen wir die Formel

$$\int_0^x x^2 e^{-x^2}\,dx = \frac{x e^{-x^2}}{2}\left[\frac{2x^2}{1\cdot 3} + \frac{(2x^2)^2}{1\cdot 3\cdot 5} + \frac{(2x^2)^3}{1\cdot 3\cdot 5\cdot 7} + \dots\right].$$

Da voraussichtlich unser ξ eine kleine Grösse ist, so wollen wir uns bei der Integration auf das erste Glied der Reihe beschränken. Es ist demnach

$$\left[\int_0^\xi x^2 e^{-x^2}\,dx\right]^2 = \frac{\xi^6 e^{-2\xi^2}}{9}.$$

Wenn ϑ die der Grösse ξ entsprechende Temperatur bedeutet, so ist wie oben

$$\xi^2 = \frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha\vartheta}{1+\alpha t}.$$

Schliesslich können wir noch mit Zuhilfenahme der Gleichung (33) das Volumen v durch die entsprechende Function des Drucks p ersetzen. Ohne Schwierigkeit lässt sich jetzt Gleichung (31) in die Form bringen

$$\frac{N_1(N_1+2N_2)}{N_2^2} = \frac{64\sigma^2 p\,\xi^6 e^{x_1^2 - 2\xi^2}}{9ka(1+\alpha t)(x_1^2+1)} = a'\,\frac{\left(\frac{1+\alpha\vartheta}{1+\alpha t}\right) e^{\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\,\frac{1+\alpha t_1 - 2(1+\alpha\vartheta)}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)\left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}+1\right)}, \qquad (34)$$

wobei wir unter a' alles Constante einschliesslich des Drucks p zusammenfassen, da wir jetzt nur die Abhängigkeit von der Temperatur kennen lernen wollen. ϑ und t_1 sind ebenfalls constante Grössen. Wir wollen daher

$$\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\,[1+\alpha t - 2(1+\alpha\vartheta)] = \beta,$$

ferner

$$\frac{N_1}{N_2} = y$$

setzen. Sodann wird unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a'' \frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^4\left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t} + 1\right)}.$$

ist die neue entsprechende Constante. Wie sich schon aus einem oberhlichen Vergleich dieser Gleichung mit den Beobachtungen ergiebt, ist $\frac{-\alpha t_1}{+\alpha t}$ bedeutend grösser als Eins, weshalb wir Eins gegen $\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t}$ ver:hlässigen können, wodurch unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a_1 \frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^3} \tag{35}$$

rd. Die Bedeutung der beiden Constanten a_1 und β ist durch die vorherhende Entwickelung gegeben, und wir können deren Werth aus zwei Beobhtungen bestimmen.

Da N_1 und N_2 nur als Quotient $\frac{N_1}{N_2}$ vorkommt, so handelt es sich bloss ı deren relative Grösse, weshalb wir beliebige Einheiten wählen können. Wir ücken unsere Angaben in Procenten aus. Dann ist

$$N_1 + N_2 = 100. \tag{36}$$

Setzen wir in Gleichung (35) allgemein

$$a_1 \frac{e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{(1+\alpha t)^3} = z,$$

$$\frac{N_1}{N_2} = -1 + \sqrt{1+z}.$$

Aus dieser und der Gleichung (36) folgt

$$N_2 = \frac{100}{\sqrt{1+z}}.$$

Aus der bereits angeführten Gleichung

$$pv = k(N_1 + 2N_2)(1+\alpha t) = k(100 + N_2)(1+\alpha t)$$

rgiebt sich für die Dichte d des Gases auf den Druck einer Atmosphäre ($p=1$) nd die Temperatur 0° ($t = 0$) bezogen,

$$d = \frac{1}{k(100+N_2)} = \frac{1}{100k\left(1 + \frac{1}{\sqrt{1+z}}\right)}.$$

Die grösstmögliche Dichte des Gases sei d_0, das ist jene, bei welcher gar keine dissociirten Molekeln vorhanden sind, mithin

$$d_0 = \frac{1}{100k},$$

voraus folgt

$$d = \frac{d_0}{1 + \frac{1}{\sqrt{1+z}}}.$$

Diese Grösse wird nun direkt durchs Experiment gefunden.

Wenden wir obige Formel auf die Beobachtungen über die Dissociation der Untersalpetersäure[1]) an, indem wir

$$d_0 = 3\cdot18, \qquad a_1 = 1501\cdot10^{-11}, \qquad \beta = 23\cdot83$$

setzen, so ergiebt sich folgende Tabelle.

t	d (beob.)	d (ber.)	t	d (beob.)	d (ber.)
26·7°	2·65	2·70	80·6°	1·80	1·79
35·4°	2·53	2·55	90·0°	1·72	1·72
39·8°	2·46	2·46	100·1°	1·68	1·67
49·6°	2·27	2·27	111·3°	1·65	1·64
60·2°	2·08	2·07	121·5°	1·62	1·62
70·0°	1·92	1·92	135·0°	1·60	1·60

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist also sehr gut.

Wir verstehen unter der Dissociationstemperatur einer Molekel die Temperatur t_1, welche in der Gleichung

$$1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha\vartheta) = \frac{\beta\gamma_0^2}{c_0^2}$$

enthalten ist. Da unter allen Umständen

$$1 + \alpha\vartheta > 0$$

ist, so muss

$$1 + \alpha t_1 > \beta\frac{\gamma_0^2}{c_0^2},$$

für unser specielles Beispiel also

$$1 + \alpha t_1 > 23\cdot83 \cdot \tfrac{3}{2}$$

(siehe pag. 524) sein. Daraus resultirt

$$t_1 > 4000°.$$

Für solche Gase, welche bei der Dissociation ihre chemischen Eigenschaften nicht ändern, ist die Dissociation in erster Linie nur aus dem abweichenden Verhalten des Gases gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zu erkennen. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob nicht die Annahme der Dissociation allein im Stande ist, alle Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zu erklären. In der That führt schon CLAUSIUS[2]) das abweichende Verhalten der Kohlensäure auf Dissociation bezüglich Association der Molekeln zurück und folgert: »Demgemäss darf man die Grösse, welche in der Zustandsgleichung die gegenseitige Anziehung der Molekeln repräsentirt, nicht, wie es VAN DER WAALS gethan hat, als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern muss annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser wird.«

Mit Hilfe unserer Gleichung für die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck und von der Temperatur ist es uns nun möglich, die verschiedenen Formen abzuleiten, welche man der Zustandsgleichung gegeben hat[3]). Sieht man von intramolekularen Kräften ab, so gilt für den Druck eines Gases die Gleichung (17). Nennen wir n_0 die Zahl der Molekeln bei vollständiger Dissociation, so ist

$$n_0 = 2(N_1 + N_2). \tag{37}$$

Für die Zahl der freien Molekeln haben wir jedoch nach dem früheren

$$n = N_1 + 2N_2. \tag{38}$$

1) A. NAUMANN, Thermochemie, pag. 177.

2) WIED. Ann. 9, pag. 337.

3) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1675. 1892.

Eliminiren wir aus den Gleichungen (32), (37) und (38) N_1 und N_2, so angen wir leicht zu einer Beziehung zwischen n und n_0 in der Form

$$n = \frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c}\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0},$$

ın wir

$$f(t) = c$$

ʒen. Daraus folgt für die Gleichung (17)

$$p = \frac{m\bar{c}^2}{3(v-b)}\left(\frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c}\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0}\right). \tag{39}$$

Entwickeln wir den Ausdruck $\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0}$ in eine Reihe, so

$$\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0} = 1 + \frac{cn_0}{v} - \frac{1}{2}\frac{c^2 n_0^2}{v^2} + \dots$$

Demnach wird Gleichung (39)

$$= \frac{n_0 m\bar{c}^2}{3(v-b)}\left(1 - \frac{1}{4}\frac{cn_0}{v} + \dots\right) = \frac{RT}{v-b}\left(1 - \frac{1}{4}\frac{cn_0}{v} + \dots\right) = \frac{RT}{v-b} - \frac{1}{4}\frac{cn_0 RT}{v^2}, \tag{40}$$

dem wir alle Glieder, welche höhere Potenzen von v im Nenner enthalten, rnachlässigen können, vorausgesetzt natürlich, dass v gegen b eine grosse ıhl ist. Was wir da erhalten haben, ist aber nichts anderes als die VAN DER 'AALS'sche Zustandsgleichung (20), wenn wir

$$\frac{cn_0 RT}{4} = a$$

tzen.

Aus Gleichung (34) ersehen wir, dass

$$c = A\frac{\left(\frac{1+\alpha\theta}{1+\alpha t}\right)^2 e^{\frac{\beta}{1+\alpha t}}}{\frac{c_0^2}{\gamma_0^2}\cdot\frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t} + 1}$$

t. Multipliciren wir Zähler und Nenner dieses Bruchs mit $1 + \alpha t$, und sehen ir $(1 + \alpha t_1)\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} + 1 + \alpha t$ ebenfalls als constant an, was wir insofern thun önnen, als t_1 eine grosse Zahl ist, so lässt sich schreiben

$$c = A''\frac{e^{\frac{\varepsilon}{T}}}{T^2},$$

wobei A'' und ε neue, entsprechende Constanten sind. Demnach erhalten wir ie Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_1 e^{\frac{\varepsilon}{T}}}{Tv^2}.$$

Für die meisten Gase ist nun $\frac{\varepsilon}{T}$ eine kleine Grösse, sodass man

$$e^{\frac{\varepsilon}{T}} = 1$$

etzen kann. Die Gleichung nimmt dann die Form an, welche ihr CLAUSIUS für as Verhalten der Kohlensäure gegeben hat. Nur setzt CLAUSIUS anstatt v^2 die rösse $(v + c_1)^2$, wobei c_1 constant ist. Das entspricht einer Correctur, welche ir infolge der Vernachlässigungen, die wir in Gleichung (40) gemacht haben,

einführen müssen. Für Aether und andere Flüssigkeiten fand CLAUSIUS, da die einfache Temperaturfunction, welche er für die Kohlensäure annahm, nic mehr genügt; er gab daher seiner Gleichung schliesslich die Form

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v + c_1)^2},$$

wobei A, B und n Constanten sind, die aus den Beobachtungen bestimmt werd müssen. Es zeigt sich nun, dass sich innerhalb des Beobachtungsintervalls d beiden Functionen

$$AT^{-n} - B \quad \text{und} \quad \frac{ae^{-\frac{s}{T}}}{T^2}$$

vollständig zur Deckung bringen lassen, so dass damit die Uebereinstimmu unserer Theorie mit der Beobachtung vollständig erwiesen ist.

Man kann also auf verschiedenen Wegen zur Zustandsgleichung gelang so dass die Frage nach den Ursachen der Abweichungen vom MARIOTT GAY LUSSAC'schen Gesetz eigentlich noch nicht zur Genüge beantwortet ist, wir keine Veranlassung haben, einer Theorie zu Gunsten die anderen in d Hintergrund zu stellen, indem wir selbst ohne jede Annahme einer kinetisch Theorie zur Zustandsgleichung gelangen können, wenn wir die Analogie zwisch Gasen und Lösungen ins Auge fassen[1]).

Reibung.

Die mechanische Bedeutung der inneren Reibung der Gase (s. Art Reibu wird uns am besten durch folgende Ueberlegung klar. Wir denken uns z ebene, parallele, horizontale Platten, deren Abstand z sein soll. Die unt Platte sei in Ruhe, die obere bewege sich mit einer Geschwindigkeit u in ih eigenen Ebene vorwärts. Zwischen beiden Platten befinde sich eine Gasschic Die innere Reibung des Gases hat nun zur Folge, dass sich der Bewegung d oberen Platte ein Widerstand entgegensetzt von der Grösse

$$\eta f \frac{u}{z},$$

vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der oberen Platte sowohl der Grö als der Richtung nach constant ist. Dabei ist f der Flächeninhalt der Pla η nennen wir den Reibungscoëfficienten des Gases. Derselbe ist eine Grös welche lediglich von der Natur des Gases abhängt. Dieselbe Kraft nun, welc für die obere Platte als Widerstand auftritt, wirkt auch auf die untere Platt nur in entgegengesetzter Richtung. Es wird also der unteren Platte ebenso wi Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit mitgetheilt, als der oberen entzogen wi Es muss daher durch die Flächeneinheit einer jeden Ebene, welche sich paral zwischen den beiden Platten befindet, in der Zeiteinheit die Bewegungsgrö $\eta \frac{u}{z}$ getragen werden. $\frac{u}{z}$ ist nun nichts anderes als das Geschwindigkeitsgefäll und wir können dafür auch $\frac{du}{dz}$ setzen. Da ferner die innere Reibung als ei Widerstand aufzufassen ist, den jene Schicht, welche die grössere Geschwindig keit hat, von der mit kleinerer Geschwindigkeit erfährt, so haben wir die innere Reibung R als eine negative Kraft in der Form

$$R = -\eta \frac{du}{dz}$$

zu schreiben, wobei sich R auf die Flächeneinheit der reibenden Schicht bezieht.

[1]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 553. 1892.

Es handelt sich uns also lediglich darum, auf kinetische Art zu erklären, wieso bei verschiedener Geschwindigkeit der Gasschichten durch die Flächeneinheit einer jeden Gasschicht in der Zeiteinheit die Bewegungsgrösse $\eta \frac{du}{dz}$ übergeführt werden kann. Und zwar geschieht diese Ueberführung von Seite der schnelleren auf die langsamer bewegte Schicht.

Die kinetische Theorie erklärt dies, wie zuerst MAXWELL[1]) gezeigt hat, sehr einfach. Von jeder Schicht des Gases gehen in der Zeiteinheit eine bestimmte Zahl Molekeln aus. Nehmen dieselben ihren Weg in langsamer bewegte Schichten, so müssen sie beim Zusammenstoss einen Theil ihrer Bewegungsgrösse abgeben. Treffen sie hingegen in schneller bewegte Schichten, so wird ihre Bewegungsgrösse um einen gewissen Betrag vergrössert, welcher den übrigen Molekeln dieser Schicht entzogen wird. Auf diese Weise wird also beständig durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln, übereinstimmend mit der Beobachtung, Bewegungsgrösse von den schneller bewegten Schichten auf die langsameren übertragen. Das ist die Grundlage sämmtlicher Theorien der inneren Reibung, wie sie in der bereits erwähnten und in weiteren Abhandlungen von MAXWELL[2]), O. E. MEYER[3]), V. v. LANG[4]), STEFAN[5]), CLAUSIUS[6]) u. a., in besonders ausführlicher Weise von BOLTZMANN[7]) gegeben worden sind.

Wir wollen uns im folgenden im Wesentlichen der ersten Darstellung MAXWELL's anschliessen. Wir construiren uns ein rechtwinkliges Coordinatensystem. Das Gas bewege sich parallel zur X-Axe und zwar so, dass für alle Punkte einer Schicht parallel zur (xy)-Ebene gleiche Geschwindigkeit vorhanden ist. Die Geschwindigkeit u des Gases sei eine lineare Function der Ordinate z, also

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z ,$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit in der (xy)-Ebene bedeutet. Für eine Ebene in der Höhe $z = a$ wollen wir nun bestimmen, wie viel Bewegungsgrösse von den Molekeln durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit von oben nach unten getragen wird. Diese Grösse muss dann gleich sein

$$\eta \frac{du}{dz} .$$

Aus einer Schicht in der Höhe z, wobei $z < a$ sein soll, und von der Dicke dz denken wir uns ein Prisma herausgeschnitten, dessen Grundfläche parallel zur (xy)-Ebene gleich Eins ist, und dessen Seiten parallel zur z-Axe sind, so ist sein Volumen dz, und es enthält $N dz$ Gasmolekeln, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit ist. Ist c die mittlere Geschwindigkeit, l die mittlere Weglänge der Molekeln, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche eine Molekel in der Secunde erleidet, $\frac{c}{l}$. Die $N dz$ Molekeln unserer

---

1) Phil. Mag. (4) 19, pag. 31. 1860.

2) Phil. Mag. (4) 35, pag. 209. 1868.

3) POGG. Ann. 125. pag. 586. 1865.

4) Wien. Ber. 64, pag. 485. 1871; POGG. Ann. 145, pag. 290. 1871.

5) Wien. Ber. 65, pag. 360. 1872.

6) Gasth. pag. 84.

7) Wien. Ber. 66, pag. 325. 1872; 81, pag. 117. 1880; 84, pag. 40—135, 1230—1263. 1882; 94, pag. 891—918. 1887.

Schicht erleiden daher in der Secunde $\frac{cNdz}{l}$ Zusammenstösse. Mit an Worten, von unserer Schicht fliegen

$$\frac{cNdz}{l}$$

Molekeln in der Secunde aus.

Von früher her wissen wir (pag. 533), dass die Wahrscheinlichkeit, mit we eine Molekel einen Weg von einer Länge zwischen r und $r + dr$ zurüc ausgedrückt wird durch

$$a\,e^{-\alpha r}\,dr,$$

wobei a und α constant sind. Die Grösse a finden wir, wenn wir über dass die Wahrscheinlichkeit für irgend einen Weg zwischen 0 und ∞ gleic sein muss, da ja irgend einen Weg die Molekel mit Gewissheit zurücklegt ist demnach

$$a\int_0^\infty e^{-\alpha r}\,dr = \frac{a}{\alpha} = 1,$$

also

$$a = \alpha.$$

ferner wissen wir, dass

$$\alpha = \frac{1}{l}$$

der reciproke Werth der mittleren Weglänge ist. Mithin ist die Wahrschei keit, dass eine Molekel einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegt, gle

$$\frac{1}{l}\,e^{-\frac{r}{l}}\,dr.$$

Von $\frac{cNdz}{l}$ Molekeln werden daher

$$\frac{cNdz}{l^2}\,e^{-\frac{r}{l}}\,dr$$

den Weg r zurücklegen.

Nennen wir den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molek der z-Axe einschliesst, φ, so werden alle von uns jetzt behandelten Mol für welche

$$\cos\varphi > \frac{a - z}{r}$$

ist, die Ebene in der Höhe a, ohne vorher anzustossen, durchsetzen. Da finden wir die Zahl der Molekeln, welche von der Flächeneinheit der un Schicht ausgehend die obere Ebene durchfliegen, wenn wir die Gesammtza Molekeln von der Weglänge r mit

$$\frac{1}{2}(1 - \cos\varphi) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{a - z}{r}\right) = \frac{1}{2r}(r - a + z)$$

multipliciren (siehe pag. 529). Diese Zahl ist demnach

$$\frac{cNe^{-\frac{r}{l}}dr}{2rl^2}(r - a + z)\,dz.$$

Diese Molekeln haben nun neben der Wärmebewegung noch eine Geschw keitscomponente parallel zur x-Axe von der Grösse

$$u = u_0 + \frac{du}{dz}z.$$

Während die Summe der Projectionen sämmtlicher Geschwindigkeit Wärmebewegung auf die x-Axe gleich Null ist, addiren sich sämmtliche

ss durch die Ebene in der Höhe a von unserer Schicht aus eine Bewegungsesse parallel zur x-Axe getragen wird von der Grösse

$$\frac{cNme^{-\frac{r}{l}}dr}{2rl^2}(r-a+z)\left(u_0+\frac{du}{dz}z\right)dz,$$

nn wir mit m die Masse einer Molekel bezeichnen, so dass für jede Molekel olge der Bewegung der Schicht die Bewegungsgrösse

$$m\left(u_0+\frac{du}{dz}z\right)$$

ultirt. Von sämmtlichen Schichten bis zur Tiefe r unterhalb unserer Ebene rden Molekeln von der Weglänge r ausgesandt, die die Ebene durchsetzen. e Gesammtzahl aller dieser Molekeln erhalten wir demnach, wenn wir nach z ischen den Grenzen $a-r$ und a integriren. Dies ergiebt

$$\frac{cNme^{-\frac{r}{l}}dr}{2rl^2}\int\limits_{a-r}^{a}\left[(r-a)u_0+\left(u_0+(r-a)\frac{du}{dz}\right)z+\frac{du}{dz}z^2\right]dz$$

$$=\frac{cNmre^{-\frac{r}{l}}dr}{4l^2}\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{r}{3}\frac{du}{dz}\right).$$

Da nun r alle Werthe von 0 bis ∞ annehmen kann, so werden wir die sammte Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch unsere Ebene von ten nach oben getragen wird, erhalten, wenn wir obigen Ausdruck nach r von bis ∞ integriren. Daraus folgt

$$\frac{cNm}{4l^2}\int\limits_0^\infty\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{r}{3}\frac{du}{dz}\right)re^{-\frac{r}{l}}dr=\frac{cNm}{4}\left(u_0+a\frac{du}{dz}-\frac{2l}{3}\frac{du}{dz}\right).$$

Denken wir uns nun unser Gas, wie wir es ja nach dem Bisherigen schon in müssen, nach allen Richtungen des Raumes unendlich ausgedehnt, so muss h alles, was von einer Schicht auf eine andere übergeht, regelmässig vertheilen. as also von der Flächeneinheit der einen Schicht ausgeht, wird auch von der ächeneinheit der anderen empfangen. Mithin ist der von uns zuletzt erhaltene usdruck jene Bewegungsgrösse, welche durch die Flächeneinheit der Ebene in er Höhe a von unten nach oben übergeführt wird.

In ganz analoger Weise können wir nun auch jenen Betrag an Bewegungsösse berechnen, welcher durch die Flächeneinheit von oben nach unten geht. ir finden dafür

$$\frac{cNm}{4}\left(u_0+a\frac{du}{dz}+\frac{2l}{3}\frac{du}{dz}\right).$$

Subtrahiren wir von diesem Ausdruck das Maass der Bewegungsgrösse, elche nach oben getragen wird, so haben wir die gesammte, nach unten durch e Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgrösse, welche gleich $\eta\frac{du}{dz}$ sein uss. Also

$$\frac{cNml}{3}\frac{du}{dz}=\eta\frac{du}{dz},$$

ithin

$$\eta=\frac{1}{3}cNml=\frac{1}{3}\rho cl, \tag{41}$$

obei ρ die Dichte des Gases bedeutet.

Wir haben diese Formel unter der vereinfachenden Voraussetzung abgeleitet, dass alle Molekeln dieselbe Geschwindigkeit c haben. Thut man das nicht, sondern führt das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten ein, so complicirt sich die Rechnung sehr bedeutend, auch gelangt man zu Integralen, die nur näherungsweise ausgewerthet werden können. Das Resultat weicht jedoch von dem unsrigen sehr unerheblich ab, indem an Stelle des Faktors $\frac{1}{3}$ der mit $\frac{1}{\pi}$ fast zusammenfallende Werth 0·318 zu stehen kommt. Es hat sich überhaupt bisher immer gezeigt, dass der Unterschied im Resultat kein nennenswerther ist, wenn wir anstatt des MAXWELL'schen Vertheilungsgesetzes die Annahme von CLAUSIUS, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit, einführen. Es rührt dies eben daher, weil die Vertheilung der Geschwindigkeiten eine derartige ist, dass die weitaus grösste Zahl von Geschwindigkeiten in der Nähe der mittleren Geschwindigkeit liegt, während sehr grosse und sehr kleine Geschwindigkeiten sehr selten vorkommen. Nicht so ist es bei der mittleren Weglänge; denn es legen von N Molekeln $\frac{N}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr$ einen Weg zurück, welcher zwischen r und $r + dr$ liegt. Es liegt also keineswegs die häufigste Zahl der Wege in der Nähe der mittleren Weglänge, sondern ein Weg wird um so wahrscheinlicher, je kleiner er ist. Bilden wir daher das mittlere Quadrat der Weglänge, so muss dasselbe viel grösser ausfallen, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Ersteres ist nämlich

$$\int_0^\infty \frac{r^2}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr = 2l^2.$$

Es ist also das mittlere Quadrat der Weglänge doppelt so gross, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Die mittlere dritte Potenz der Weglänge ist sechsmal so gross als die dritte Potenz der mittleren Weglänge. Wir können daher überall dort, wo die Weglänge nicht in erster Potenz vorkommt, nicht ohne weiteres als Mittelwerth die entsprechende Function der mittleren Weglänge einsetzen, indem dadurch das Resultat einen ganz erheblich anderen numerischen Werth annehmen kann. Thatsächlich bekämen wir auch nach obiger Methode nur den halben Werth für die Grösse des Reibungscoëfficienten, wenn wir von vorn herein anstatt r gleich den Mittelwerth l eingeführt hätten.

Wir wollen noch eine Entwickelungsmethode des Reibungscoëfficienten erwähnen, welche von STEFAN[1]) herrührt. »Sind n Molekeln in der Volumeinheit, welche parallel zur Axe der x die Geschwindigkeit ξ', parallel zur Axe der z die Geschwindigkeit ζ haben, so ist die zur x-Axe parallele Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird,

$$R = \Sigma n m \xi' \zeta.$$

Das ist aber auch gleichzeitig die Grösse der inneren Reibung. Die Molekeln, welche mit der Geschwindigkeit $+ \zeta$ durch die (xy)-Ebene von unten nach oben gehen, kommen aus verschiedenen Schichten. Für eine, welche aus der in der Tiefe $- z$ liegenden Schicht kommt, kann

$$\xi' = \xi + u - \frac{du}{dz} z$$

gesetzt werden, worin ξ die zur Axe der x parallele Componente der Geschwindigkeit bedeutet, welche der Molekel infolge der Wärmebewegung allein zukommt,«

1) Wien. Ber. 65 (2), pag. 361. 1872.

rend $u - \frac{du}{dz} z$ die Geschwindigkeit der Schicht parallel zur x-Axe in der e $- z$ unter der (xy)-Ebene, also u die Geschwindigkeit in der (xy)-Ebene Danach erhalten wir

$$R = \Sigma\, nm \left(\zeta + u - \frac{du}{dz} z\right) \zeta,$$

d da wegen der gleich grossen Anzahl der positiven und negativen ξ und ζ Summen

$$\Sigma nm\xi\zeta \text{ und } \Sigma nmu\zeta$$

chwinden, so bleibt«

$$R = \frac{du}{dz} \Sigma\, nm\zeta z,$$

n wir $\frac{du}{dz}$ als constant ansehen. Nun verhält sich immer die Geschwindigkeits-nponente ζ zur Tiefe z, wie die mittlere Geschwindigkeit c zu jenem Weg r, lchen die Molekel nach ihrem letzten Zusammenstoss bis zum Passiren der)-Ebene zurücklegt. Das heisst,

$$z = -\frac{\zeta r}{c},$$

hin

$$R = -\frac{1}{c} \frac{du}{dz} \Sigma\, nm\zeta^2 r.$$

Der Mittelwerth von r ist aber eine constante Grösse für alle ζ, und zwar er gleich der mittleren Weglänge l der Molekeln. Da nämlich die Wahr-heinlichkeit, dass eine Molekel, ohne auf eine andere zu stossen, den Weg r rücklegt, gleich $e^{-\frac{r}{l}}$ ist, so ist die Zahl aller dieser Wege dem Ausdruck $e^{-\frac{r}{l}} dr$ proportional. In gleicher Weise proportional ist die Summe aller dieser ege dem Ausdruck $re^{-\frac{r}{l}} dr$. Integriren wir beide Ausdrücke von 0 bis ∞ und idiren letzteren durch ersteren, so erhalten wir den Mittelwerth von r, das aber die mittlere Weglänge l, daher wird

$$R = -\frac{l}{c} \frac{du}{dz} \Sigma\, nm\zeta^2.$$

Nun ist aber

$$\Sigma\, nm\zeta^2 = p,$$

obei wir unter p den Druck des Gases verstehen (s. pag. 539). Da ferner auch

$$R = -\eta \frac{du}{dz},$$

folgt schliesslich

$$\eta = \frac{pl}{c}.$$

Diese Formel ist mit der ursprünglich abgeleiteten

$$\eta = \frac{1}{3} Nmcl$$

entisch, da ja

$$p = \frac{Nmc^2}{3}$$

t.

Bevor wir uns weiter auf die Discussion unserer Gleichung für den Reibungs-oefficienten einlassen, wollen wir erst untersuchen, was denn mit der Arbeit eschieht, welche wir zur Ueberwindung der inneren Reibung aufwenden müssen.

Zu dem Zweck wollen wir uns die Anordnung ziemlich vereinfachen. Gas befinde sich wiederum zwischen zwei parallelen, horizontalen Platten obere bewege sich in ihrer eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit u_1 na x-Axe, die untere sei in Ruhe. Der Abstand der Platten sei z_1, so i Reibungswiderstand, welchen die Flächeneinheit der oberen Platte erfährt, $\eta \frac{u_1}{z_1}$. Die Arbeit, welche daher von der Flächeneinheit in der Zeiteinh leistet wird, muss gleich $\eta \frac{u_1^2}{z_1}$ sein. Nehmen wir die untere Platte als Ebene an, so ist die Geschwindigkeit des Gases nach der x-Axe in der E

$$u = \frac{u_1}{z_1} z.$$

Wir fragen nun nach der kinetischen Energie, welche in der Zeit durch die Flächeneinheit einer zur (xy) parallelen Ebene in der Höhe z unten nach oben getragen wird. Das heisst, wir müssen die kinetische E aller jener Molekeln, welche von oben nach unten die Flächeneinheit u Ebene in der Zeiteinheit passiren, von der entsprechenden kinetischen E der umgekehrt fliegenden Molekeln subtrahiren. Dies geschieht, wenn v kinetische Energie der Molekeln, welche von unten nach oben fliegen, p die der entgegengesetzt fliegenden negativ rechnen und über sämmtlic algebraische Summe bilden. Wir gehen dabei ganz analog vor wie STEF der Ableitung des Reibungscoëfficienten.

Haben wir in der Volumeinheit n Molekeln, welche mit einer Comp ζ parallel zur z-Axe von unten nach oben fliegen, so passiren $n\zeta$ solche Mo in der Zeiteinheit die Flächeneinheit unserer Ebene. Die kinetische E welche eine Molekel besitzt, ist

$$\frac{m}{2}(\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

wenn ξ', η und ζ die Geschwindigkeitscomponenten nach den drei Ax Coordinatensystems sind. Es wird daher von sämmtlichen Molekeln die kin Energie

$$K = \Sigma \frac{nm\zeta}{2}(\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

nach oben getragen. Ist

$$\xi' = \xi + u,$$

wobei ξ jene Componente, welche von der Wärmebewegung herrührt, Geschwindigkeit der Strömung jener Schichte sein soll, aus welcher die M kommt, so

$$K = \frac{m}{2} \Sigma n\zeta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + m\Sigma n\zeta\xi u + \frac{m}{2}\Sigma n\zeta u^2$$

$$= \frac{m}{2}\Sigma n\zeta c^2 + m\Sigma n\zeta\xi u + \frac{m}{2}\Sigma n\zeta u^2,$$

wenn wir

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = c^2$$

setzen. Die beiden ersten Glieder unserer Summe sind gleich Null, da f bestimmte Geschwindigkeit c, positive und negative Werthe von ζ gleich scheinlich sind, dasselbe gilt von ζ für einen bestimmten Werth von bleibt also

$$K = \frac{m}{2}\sum n\zeta u^2 = \frac{m u_1^2}{2 z_1^2}\sum n\zeta z^2.$$

Nun ist

$$z = z_2 - r\cos\alpha,$$

nn r jener Weg ist, welchen die Molekel seit ihrem letzten Zusammenstoss rücklegen muss, bis sie unsere Ebene z_2 passirt, während α der Winkel ist, elchen r mit der z-Axe einschliesst. Es ist aber

$$\cos\alpha = \frac{\zeta}{c},$$

her

$$z = z_2 - \frac{\zeta}{c} r$$

d

$$K = \frac{m u_1^2 z_2^2}{2 z_1^2} \sum n\zeta - \frac{m u_1^2 z_2}{z_1^2} \sum \frac{n\zeta^2}{c} r + \frac{m u_1^2}{2 z_1^2} \sum \frac{n\zeta^3}{c^2} r^2.$$

Das erste und dritte Glied dieser Summe ist aus denselben Gründen wie en wiederum gleich Null, daher

$$K = -\frac{u_1^2 z_2}{z_1^2} \sum \frac{n m \zeta^2}{c} r.$$

Geben wir allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit, setzen wir also c contnt, so wird

$$K = -\frac{u_1^2 z_2 p l}{z_1^2 c},$$

dem ja, wie wir bereits von früher wissen

$$\Sigma N m \zeta^2 r = p l$$

Beachten wir noch, dass

$$p = \frac{N m c^2}{3},$$

d setzen wir anstatt z_2 eine beliebige Höhe z, so ergiebt sich

$$K = -\frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1^2} z.$$

Da alle Buchstaben unserer Gleichung positive Grössen repräsentiren, so isst das, dass die kinetische Energie negativ zu nehmen ist, dass sie also von en nach unten durch die Flächeneinheit unserer Ebene in der Höhe z in einer cunde getragen wird. Da ferner mit Ausnahme von z alles constant ist, so diese kinetische Energie der Hähe z proportional. Es passirt daher mehr netische Energie durch die höher liegenden Schichten als durch die tieferen, s eine Ansammlung von kinetischer Energie bedeutet, und zwar muss nach m Gesetz von der Erhaltung der Arbeit jene Energie, welche sich im gesammten se ansammelt, gleich jener Arbeit sein, welche von unserer oberen Platte leistet wird. Da die Flächeneinheit dieser Platte in einer Secunde die Arbeit $\frac{u_1^2}{z_1}$ leistet, so empfängt diese Energiemenge ein Volumen unseres Gases, elches dem Prisma von der Grundfläche 1 und der Höhe z_1 zukommt. Es uss daher

$$\eta \frac{u_1^2}{z_1} = \frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1}$$

in, oder es ist

$$\eta = \frac{N m c l}{3}.$$

Also auch auf diesem Wege gelangen wir zur Formel für den Reibungsefficienten. Gleichzeitig erfahren wir aber auch, dass die Volumeinheit des ses in der Zeiteinheit die Energiemenge

$$\frac{Nmcl}{3}\left(\frac{du}{dz}\right)^2$$

empfängt, was eine entsprechende Temperaturerhöhung des Gases zur Folge

Setzen wir in Gleichung (41) für die mittlere Weglänge ihren Werth

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

(pag. 529) ein, so erhalten wir

$$\eta = \frac{mc}{4\pi\sigma^2}.$$

Diese Formel ist frei von der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, hält für eine bestimmte Temperatur auch nur constante Grössen, woraus zuerst von MAXWELL ausgesprochene Gesetz folgt, dass die innere Reib eines Gases von dessen Dichte oder, was dasselbe ist, vom Druck abhängig ist.

Dieses überraschende Resultat regte natürlich sofort dazu an, den Reib coëfficienten der Gase unter verschiedenen Drucken zu bestimmen, und es die Versuche O. E. MEYER's, MAXWELL's und anderer (siehe Art. Reibung) gefundene Gesetz innerhalb grosser Druckintervalle auch bestätigt.

Das unser Gesetz nicht für alle Drucke gilt, geht ja schon daraus her dass unsere Ableitung nur für Drucke gemacht wurde, bei welchen unser dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt, indem nur für diese Werthe die Gleich für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

richtig ist. Wächst der Druck derart, dass für die mittlere Weglänge das Vol der Molekeln in Betracht kommt, so muss natürlich unsere Formel dahingeh abgeändert werden. Gleichzeitig ist in Betracht zu ziehen, dass für alle vollkommenen Gase die Geschwindigkeit c mit wachsendem Druck kleiner wer muss (siehe pag. 546), was eine entsprechende Aenderung der inneren Reib zur Folge hat.

Da die Aenderung der mittleren Geschwindigkeit c mit dem Druck ledig von dem Glied $\frac{a}{v^2}$ der VAN DER WAALS'schen Gleichung abhängig ist und sich, wie wir wissen, a mit der Temperatur wenig ändert — konnte es ja DER WAALS für Kohlensäure innerhalb eines weiten Temperaturintervalls so als constant ansehen — so wird die Abweichung der mittleren Geschwindig c von ihrem idealen Werthe, das ist jenem, welchen das MARIOTTE-GAY-LUSS sche Gesetz ergeben würde, in erster Linie vom Volumen v oder, was auf d selbe hinausläuft, von der Dichte des Gases abhängen. Auch die mittlere We länge ist eine Function der Dichte. Es wird sich daher auch die innere Reib in einfacherer Beziehung zur Dichte als zum Druck des Gases stellen. Th sächlich haben WARBURG und BABO (siehe Art. Reibung) gefunden, dass bei d Temperaturen 32·6° und 40·3° die Werthe von η für Kohlensäure bei gleich Dichten wenig von einander abweichen, während die entsprechenden Druc sehr verschieden sind.

Bei der experimentellen Bestimmung des Reibungscoëfficienten der Ga wird angenommen, das jene Gasschicht, welche sich in unmittelbarer Nä der Gefässwand befindet, an dieser fest haftet, so dass sie immer dieselb Geschwindigkeit wie die Wand selbst hat. Hält man diese Voraussetzung fü jeden Druck aufrecht, so muss sich zeigen, dass nicht für alle Drucke d

Reibungscoëfficient derselbe ist, sondern dass er bei sehr niedrigen Drucken kleiner werden muss und zwar um so mehr, je weniger die mittlere Weglänge der Molekeln gegenüber den Dimensionen jener Räume, innerhalb welcher die Gasreibung stattfindet, vernachlässigt werden kann. Wie wir aber später sehen werden, ist der wahre Werth der mittleren Weglänge so klein, dass selbst bei den äusserst erreichbaren Verdünnungen dieser Einfluss auf die innere Reibung kein beachtenswerther sein dürfte, so dass wir vielmehr für die Erklärung der Abweichungen der inneren Reibung sehr verdünnter Gase nach einer anderen Ursache suchen müssen, die wir als sogenannte Gleitung der Gase kennen lernen werden.

Während nämlich innerhalb eines grossen Druckintervalls die innere Reibung der Theorie entsprechend, eine constante Grösse ist, wird sie nach den Versuchen von KUNDT und WARBURG (s. Art. Reibung) für grosse Verdünnungen kleiner, als man nach der Theorie erwarten sollte. Diese Erscheinung beweist jedoch nicht einen Mangel der Theorie, sondern sie ist lediglich in der falschen Annahme begründet, dass die unmittelbar an den Wänden des Apparats befindliche Gasschicht die jeweilige Geschwindigkeit der Wand besitzt oder, was dasselbe ist, in der Annahme, dass die äussere Reibung unendlich gross ist.

Unter äusserer Reibung der Gase versteht man die zuerst von KUNDT und WARBURG[1]) untersuchte Erscheinung, dass ein Gas, welches sich mit anderer Geschwindigkeit bewegt als eine an dasselbe angrenzende, feste Wand, je nachdem die Geschwindigkeit der Wand eine grössere oder kleinere ist, eine Beschleunigung oder Verzögerung von derselben erfährt. Wäre keine äussere Reibung da, so würde das Gas längs der festen Fläche mit seiner eigenen Geschwindigkeit gleiten. Die Reibung hat jedoch zur Folge, dass diese Gleitgeschwindigkeit, die wir kurz die Gleitung nennen wollen, verringert wird, so dass nur bei verhältnisssmässig geringer äusserer Reibung thatsächlich eine Gleitung wahrzunehmen ist. Die Gleitung hängt ferner auch von der inneren Reibung des Gases ab, denn je grösser diese ist, um so mehr sucht sich das Gas als Ganzes zu bewegen, desto grösser wird also die Gleitung sein. Je geringer sie ist, einen desto kleineren Zug werden die entfernteren Gasmolekeln auf die in der Nähe der festen Wand ausüben, desto geringer wird also auch die Gleitung ausfallen.

O. E. MEYER[2]) führt analog dem Vorgehen von HELMHOLTZ und PIOTROWSKI[3]) bei tropfbaren Flüssigkeiten auch für die Gase den sogenannten Gleitungscoëfficienten ζ ein. Derselbe ist das Verhältniss zwischen dem Coëfficienten der inneren Reibung η und jenem der äusseren ε, also

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon},$$

was nach den obigen Bemerkungen thatsächlich als Maass der Gleitung angesehen werden kann. Da für die Molekeln selbst die glatteste Fläche noch als sehr rauh angesehen werden muss, so ist vorauszusehen, dass nicht alle Molekeln, welche unter gleichem Winkel auf eine feste Fläche auftreffen, auch unter demselben Winkel wieder reflektirt werden, sondern dass die Gasmolekeln nach der Zurückwerfung die verschiedensten Richtungen haben können. Nehmen wir, wie es anfangs immer geschehen ist, an, die fortschreitende Bewegung des

1) POGG. Ann. 155. 1875.
2) Gasth., pag. 146.
3) Wien. Ber. 40, pag. 607. 1860.

Gases sei unmittelbar an der Wand gleich jener der Wand selbst, so wäre die Gleitung gleich Null zu setzen. Für diesen Fall müsste angenommen werden, dass die Geschwindigkeit der Strömung jener Theilchen, welche gegen die Wand fliegen, durch jene, welche von der Wand kommen, vollständig aufgehoben würde. Der Geschwindigkeitsverlust einer Molekel beim Stoss auf die Wand müsste demnach gleich der doppelten Strömungsgeschwindigkeit sein. In Wirklichkeit wird aber dieser Grenzfall nicht eintreten, sondern nur ein Bruchtheil davon, so dass der Verlust gleich βu, wenn β eine Zahl zwischen 0 und 1 und u die Strömungsgeschwindigkeit ist. Da, wie man leicht findet, die Zahl der Stösse auf die Flächeneinheit gleich

$$\frac{1}{4} Nc$$

ist, so beträgt demnach die äussere Reibung für die Flächeneinheit

$$\frac{1}{4} \beta N m c u,$$

da ja dieselbe nichts anderes als der Verlust an Bewegungsgrösse ist, welchen die Molekeln an der Wand erleiden. Nach den Untersuchungen von Kundt und Warburg dürfte

$$\beta = \frac{4}{\pi},$$

demnach der Coëfficient der äusseren Reibung

$$\varepsilon = \frac{1}{\pi} N m c$$

sein. Da

$$m N = \rho$$

die Dichte des Gases ist, so heisst das, dass die äussere Reibung, wie thatsächlich beobachtet wurde, der Dichte des Gases proportional ist. Die Gleitungsconstante wird schliesslich

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon} = \frac{4}{3\beta} l.$$

Sie ist also der Weglänge der Molekeln einfach proportional, woraus unmittelbar hervorgeht, dass die Gleitung um so weniger bemerkbar, je dichter das Gas ist.

Was die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur anbelangt, so würde aus der Formel

$$\eta = \frac{1}{3} N m c l$$

hervorgehen, dass der Reibungscoëfficient der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, da ja c^2 proportional der absoluten Temperatur ist Thatsächlich haben alle Untersuchungen (s. Art. Reibung) gezeigt, dass di innere Reibung mit der Temperatur wächst, dass jedoch keine Proportionalitä mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur vorhanden ist. Di Erklärung dafür muss darin gesucht werden, dass die mittlere Weglänge l ein Function der Temperatur ist. Es laufen daher auch alle dahin gehende Theorien darauf hinaus, durch Annahme von Kräften, welche die Gasmolekel auf einander ausüben, die Formeln für die mittlere Weglänge derart umzu gestalten, dass sie eine Function der Temperatur wird und so eine Erklärun der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ermöglicht. All diese Theorien treffen jedoch auch nur theilweise das wirkliche Verhalten de

Gase, so dass wir uns mit dem blossen Hinweis auf die bereits früher angeführten und die hier folgenden Abhandlungen begnügen wollen.

TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, pag. 65—95. 1886.
S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) 30, pag. 298—317. 1890.
W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) 36, pag. 507—531. 1893.

Da der Reibungscoëfficient eine experimentell genau bestimmbare Grösse ist, so ist uns damit ein Mittel an die Hand gegeben, den wirklichen Werth der mittleren Weglänge kennen zu lernen, indem wir für denselben

$$l = \frac{3\eta}{\rho c}$$

erhalten, wobei η, ρ und c messbare Grössen sind. Wenden wir diese Formel auf die atmosphärische Luft an, so ist allerdings zu bedenken, dass dieselbe ein Gasgemenge ist, dass die mittlere Weglänge also ein Mittelwerth der Weglängen der Sauerstoff- und Stickstoffmolekeln ist. Für dieselbe findet man beim Druck einer Atmosphäre

$$l = 95 \cdot 10^{-7}\ cm,$$

wenn wir nach O. E. MEYER[1]) für die Temperatur 0°

$$\eta = 0{\cdot}000175,\quad c = 447\ m,\quad \rho = 0{\cdot}0012932$$

setzen. Für die Zahl der Zusammenstösse einer Luftmolekel in der Secunde folgt daraus

$$\frac{c}{l} = 4700 \text{ Mill.}$$

In folgender Tabelle seien noch für einige Gase die Weglänge und Stosszahl nebst den zugehörigen Grössen, aus welchen sie sich berechnen lassen, gegeben. Diese Angaben sind einer grösseren, von O. E. MEYER[2]) zusammengestellten Tabelle entnommen.

	Molekular-		Reibungs-	Weglänge	Stosszahl
	Formel	Gewicht	coëfficient		
Wasserstoff	H_2	2	0·000093	0·00001855	9480 Mill.
Ammoniak	NH_3	17·01	108	737	8130 „
Wasserdampf	H_2O	17·96	0975	649	9035 „
Kohlenoxyd	CO	27·93	184	985	4780 „
Stickstoff	N_2	28·02	184	986	4760 „
Stickoxyd	NO	29·97	186	959	4735 „
Sauerstoff	O_2	31·92	212	1059	4065 „
Kohlensäure	CO_2	43·89	160	680	5510 „
Cyan	C_2N_2	51·96	107	419	8220 „
Chlor	Cl_2	70·74	141	474	6240 „

Die Weglängen sind in *cm* angegeben und gelten bei einer Temperatur von etwa 20° C. und für einen Druck von 76 *cm* Quecksilbersäule.

Drei wichtige und gleichzeitig interessante Grössen hat uns bis jetzt die kinetische Theorie ihrem wirklichen Werth nach kennen gelehrt, die Geschwindigkeit, die mittlere Weglänge und die Stosszahl der Molekeln.

Bedeutend verwickelter als bei den Gasen würde sich eine strenge kinetische Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten gestalten. Haben wir ja doch schon bei der Berechnung der mittleren Weglänge gesehen, auf welche Schwierig-

[1]) Gasth. pag. 140.
[2]) Ebenda.

keiten wir stossen, sobald die Dichte des Gases eine gewisse Grösse überschreitet, so dass wir uns bezüglich der Flüssigkeiten begnügen mussten, einen angenäherten Werth der mittleren Weglänge herzuleiten. In gleicher Weise wollen wir es auch versuchen, für die innere Reibung der Flüssigkeiten einen mathematischen Ausdruck zu gewinnen[1]).

»Stellen wir uns vor, wir hätten zwei parallele, ebene, horizontale Platten. Die untere befinde sich in Ruhe, die obere bewege sich in einer bestimmten Richtung mit der Geschwindigkeit u, ohne dass sie dabei ihre eigene Ebene verlässt, so dass der Abstand a der beiden Platten stets constant bleibt. Zwischen den beiden Platten befinde sich eine Kugel vom Radius r. Dieselbe habe eine Geschwindigkeit c senkrecht zu den Platten und zwar soll c gegen u sehr gross sein. So oft die Kugel gegen eine Platte stösst, soll sie sofort reflektirt werden, als wäre sie vollkommen elastisch. Wird ausserdem der Elasticitätscoëfficient sehr gross angenommen, so wird die Zeit, während welcher die Kugel ihre Bewegungsrichtung umkehrt, verschwindend klein ausfallen. Immerhin soll diese Zeit genügen, der Kugel in der Richtung der Plattenebene jene Geschwindigkeit zu ertheilen, welche die Platte selbst hat. Das heisst, so oft die Kugel die untere Platte trifft, muss ihre Geschwindigkeit parallel zu den Platten gleich Null, beim Auftreffen auf die obere Platte gleich u werden. Das bedeutet nichts anderes, als dass bei jedem Zusammenstoss mit der unteren Platte an dieselbe die Bewegungsgrösse mu abgegeben wird, wenn m die Masse der Kugel ist, und zwar sucht diese Bewegungsgrösse der Platte eine Geschwindigkeit in der Bewegungsrichtung der oberen Platte zu ertheilen.« Das Entgegengesetzte findet bei dieser statt. Sie erhält einen Zug, welcher ihrer Bewegungsrichtung entgegenwirkt. Wie leicht zu finden, ist die Zahl der Stösse, welche eine Platte in der Zeiteinheit von der Kugel erfährt,

$$Z = \frac{c}{2(a - 2r)},$$

die Kraft, welche also auf jede Platte in der Richtung der Plattenebene wirkt, ist

$$\frac{muc}{2(a - 2r)},$$

sie wird

$$K = \frac{mNuc}{2(a - 2r)} = \frac{mNc}{2l}\,u, \tag{42}$$

wenn N Kugeln vorhanden sind, wobei

$$l = a - 2r$$

die Weglänge ist, welche eine Kugel zwischen zwei auf einander folgenden Stössen zurücklegt. Diesen Fall wollen wir nun auf die Flüssigkeiten übertragen und damit eine Erklärung für die innere Reibung derselben geben.

Wir legen durch die Flüssigkeit horizontale Ebenen, welche von einander um den Abstand zweier Molekeln entfernt sind. Dieser Abstand wird sich nur um wenig von dem Durchmesser einer Molekel unterscheiden. Wir wollen ihn daher gleich $2r$ setzen, indem wir uns die Molekeln als Kugeln vom Radius r denken. Dieselben sollen sich wie die Kugeln bei unserem oben erwähnten Fall senkrecht zwischen den Ebenen mit der Geschwindigkeit c hin- und herbewegen. Die unterste Ebene sei in Ruhe, die oberste bewege sich mit einer bestimmten constanten Geschwindigkeit, Ist der Bewegungszustand in der Flüssigkeit stationär geworden, so muss sich jede Zwischenebene mit constanter

[1]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 102, pag. 253. 1893.

schwindigkeit bewegen, das ist aber nur möglich, wenn sie von der einen ite so viel Bewegungsgrösse empfängt, als sie nach der anderen abgiebt und r sämmtliche Ebenen ist dieser Fall wiederum nur möglich, wenn das Ge-hwindigkeitsgefälle in der Flüssigkeit ein constantes ist. Dasselbe erhalten wir, nn wir den Geschwindigkeitsunterschied zweier beliebigen benachbarten Ebenen rch ihren Abstand $2r$ dividiren. Es ist also

$$\frac{du}{dz} = \frac{u_2 - u_1}{2r},$$

n die oberhalb liegende Ebene die Geschwindigkeit u_2, die darunter befind-e u_1 besitzt. Für die verzögernde Kraft auf die Flächeneinheit der oberen icht erhalten wir demnach

$$\eta \frac{du}{dz} = \eta \frac{u_2 - u_1}{2r},$$

n η der Reibungscoëfficient der Flüssigkeit ist. Ist die Zahl der Molekeln ler Volumeinheit N, so ist jene Zahl, welche zwischen zwei Ebenen auf die cheneinheit entfällt, $2rN$, und die in der Zeiteinheit übergeführte Bewegungs-sse nach Gleichung (42)

$$\frac{rNmc}{l}(u_2 - u_1).$$

Wollen wir jetzt die Formel nicht mehr auf unseren fingirten Fall, sondern rhaupt auf die Flüssigkeitsreibung anwenden, so brauchen wir die Ebenen schen den Molekeln bloss wegzulassen und zu bedenken, dass sich die Mo-eln nicht nach einer, sondern nach allen Richtungen des Raumes bewegen. se Bewegung lässt sich aber durch drei auf einander senkrechte ersetzen. wollen daher für die Zahl der Zusammenstösse nur den dritten Theil der gen einführen. Dann wird die in der Zeiteinheit von einer Molekelschicht die nächste übertragene Bewegungsgrösse gleich

$$\frac{rNmc}{3l}(u - u_1)$$

, und diese Grösse ist wiederum gleich $\eta \frac{u_2 - u_1}{2r}$. Daraus folgt aber

$$\eta = \frac{2r^2 Nmc}{3l} = \frac{2r^2 \rho c}{3l},$$

n wir

$$Nm = \rho$$

zen, wobei ρ nichts anderes als die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Für l haben wir nun die mittlere Weglänge der Flüssigkeitsmolekeln einzu-zen. Für dieselbe fanden wir Gleichung (22)

$$l = \frac{3}{4} d \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right).$$

Wenn wir noch die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln

$$d = 2r$$

zen, was ja nahezu der Fall ist, so

$$l = \frac{3}{2} r \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)$$

l

$$\eta = \frac{4r\rho c}{9\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich vom Reibungscoëfficienten der Gase wesentlich dadurch, dass mit wachsender Temperatur η abnimmt, da die Grösse $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)$ ziemlich rasch zunimmt. Sonst lässt sich aus der Formel wenig herauslesen, doch wir werden später kennen lernen, dass sie in sehr einfacher Beziehung zur Wärmeleitung der Flüssigkeiten steht.

Wärmeleitung.

Besitzt ein Körper nicht an allen Stellen dieselbe Temperatur, so strömt die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur. Je grösser dabei unter sonst gleichen Umständen die in der Zeiteinheit überströmende Wärmemenge ist, desto besser leitet der Körper die Wärme. Als Maass der Wärmeleitungsfähigkeit kann daher die Wärmemenge gelten, welche für eine bestimmte Anordnung in einer bestimmten Zeit durch einen bestimmten Querschnitt des Körpers geht. Die Wärmemenge dW, welche in der Secunde durch ein Flächenelement $dx\,dy$ des Körpers wandert, ist der Fläche des Elements und dem Temperaturgefälle $\frac{du}{dz}$ nach der Normale des Flächenelements proportional, kann also dargestellt werden durch

$$dW = -\varkappa \frac{du}{dz}\,dx\,dy,$$

wobei $\varkappa$ eine von der Natur des Körpers abhängige Constante ist, die wir die Wärmeleitungsfähigkeit des Körpers nennen. Das negative Vorzeichen rührt davon her, dass die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur strömt (s. Art. »Wärmeleitung«). Die Buchstaben x, y, z sollen sich auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem beziehen. Ist die Temperatur in allen Punkten einer jeden zur $(x\,y)$ parallelen Ebene für alle Zeiten constant, so ist für jede solche Ebene $\frac{du}{dz}$ eine constante Grösse. Es passirt daher die Flächeneinheit unserer Ebene in der Secunde eine Wärmemenge

$$W = -\varkappa \frac{du}{dz}.$$

Wird

$$\frac{du}{dz} = -1,$$

d. h. fällt auf der Strecke Eins parallel zur z-Axe die Temperatur um $1°$ ab, so wird

$$W = \varkappa.$$

Mithin ist die Wärmeleitungsfähigkeit jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit beim Temperaturgefälle Eins passirt.

Nachdem wir bereits die Ursache der inneren Reibung der Gase kennen, gestaltet sich die Erklärung der Wärmeleitung ungemein einfach. Da wir unter der Wärmemenge, welche ein Körper enthält, nichts anderes als die Gesammtheit der kinetischen Energie der kleinsten Theilchen verstehen, so ist die Wärmeleitungsfähigkeit natürlich nichts anderes als jener Betrag von kinetischer Energie, welcher unter den obigen Bedingungen die Querschnittseinheit des Körpers passirt. Dieser Transport von Energie wird wiederum durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln bewirkt, indem jene Molekeln, welche aus warmen Schichten kommen, Energie an die kälteren Schichten abgeben, während jene Molekeln, welche aus kälteren in warme Schichten fliegen, in Folge der Zu-

mmenstösse einen Energiezuwachs erfahren. Wie also beim Vorgang der eren Reibung in Folge der Zusammenstösse der Molekeln beständig ein Plus a Bewegungsgrösse von den schnelleren zu den langsamer bewegten Schichten ergeführt wird, so wird aus demselben Grund bei verschiedener Temperatur r Schichten Energie von den wärmeren zu den kälteren Schichten wandern.

Auf Grund der obigen Anordnung wollen wir annehmen, die Temperatur s Gases sei eine lineare Function von z, also

$$T = T_0 + \frac{dT}{dz} z,$$

bei T_0 die absolute Temperatur in der (xy)-Ebene bedeutet. Wollen wir n die Wärmemenge kennen lernen, welche in der Zeiteinheit die Flächenheit einer zur (xy) parallelen Ebene passirt, so brauchen wir bloss jede olekel, welche die Ebene durchfliegt, mit

$$m\gamma\left(T_0 + \frac{dT}{dz} z\right)$$

multipliciren und sodann in entsprechender Weise den Integralwerth über mmtliche Molekeln zu bilden. Bedeutet nämlich m die Masse einer Molekel, die auf die Masseneinheit bezogene specifische Wärme des Gases bei contem Volumen (s. pag. 588) und z die Höhe jener Schicht, aus welcher die olekel kommt, so ist $m\gamma\left(T_0 + \frac{dT}{dz} z\right)$ nichts anderes als der Wärmeinhalt r Molekel. Dasselbe Verfahren hatten wir bei der Theorie der inneren ibung zu beobachten. Nur hatten wir dort einer jeden Molekel die Bewegungsösse $m\left(u_0 + \frac{du}{dz} z\right)$ zuzuschreiben. Setzen wir also anstatt m das Produkt γ, anstatt der Geschwindigkeit u die Temperatur T, so erhalten wir unmittelr aus der Formel für die innere Reibung jene für die Wärmeleitung. Für stere erhielten wir (pag. 573)

$$\eta = \frac{1}{3} cNml = \frac{1}{3} \rho cl.$$

Mithin ergiebt sich für die Wärmeleitung die Gleichung

$$\varkappa = \frac{1}{3} cNml\gamma = \frac{1}{3} \rho cl\gamma.$$

Wir haben absichtlich für die Entwickelung der Reibungsformel in ausführcher Weise verschiedene Methoden angeführt, um uns jetzt bei der Wärmeitung die verschiedenen Darstellungsweisen, wie sie von MAXWELL[1]), CLAUSIUS[2]), TEFAN[3]), v. LANG[4]), BOLTZMANN[5]), O. E. MEYER[6]), BURBURY[7]) gegeben wurden, sparen zu können.

Indem wir die Wärmeleitung als ein Analogon der inneren Reibung aufsten, liessen wir einige Umstände unberücksichtigt, von denen man von vornerein nicht weiss, ob sie auf die Wärmeleitung nicht von Einfluss sind. Bei ler Reibung ist nämlich die Dichte des Gases an allen Punkten constant, desleichen auch die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung der Molekeln.

1) Phil. mag. (4) 20, pag. 31. 1860; 35, pag. 214. 1868.

2) Gasth. 105—156.

3) Wien. Ber. 47 (2) 81. 1863; 72 (2), pag. 74. 1875.

4) Wien. Ber. 64 (2), pag. 485. 1871; 65 (2), pag. 415. 1872. — POGG. Ann. 145, pag. 290. 1871; 148, pag. 157. 1872.

5) Wien. Ber. 66 (2), pag. 330. 1872; 72 (2), pag. 458. 1875; 94 (2), pag. 891. 1887.

6) Gasth. pag. 182—202, 331—338.

7) Phil. mag. (5) 30, pag. 298—317. 1890.

Dies ist bei der Wärmeleitung nicht der Fall, da wir es hier ja mit einem zu thun haben, dessen Temperatur sich von Schicht zu Schicht ändert. Da Druck des Gases allseits constant sein muss, so folgt daraus, dass an St höherer Temperatur das Gas weniger dicht ist als an kälteren Stellen, ferner auch die Molekeln in wärmeren Schichten eine grössere Geschwindig haben als jene der kälteren. Bei genauer Ableitung der Wärmeleitungsfähig ist dies zu berücksichtigen. Doch gelangten auch hier, ebenso wie bei den suchen einer exakten Theorie der inneren Reibung, die verschiedenen Forsc zu verschiedenen Resultaten. Natürlich unterscheiden sich alle wiederum durch einen constanten Faktor. Während nämlich aus unserer Theorie zwischen den Reibungscoëfficienten η und der Wärmeleitungsfähigkeit $\varkappa$ die Bezieh

$$\varkappa = \eta\gamma$$

ergiebt, haben wir allgemeiner zu schreiben

$$\varkappa = \varepsilon\eta\gamma,$$

wobei ε ein Faktor ist, für den, wie schon gesagt, verschiedene Werthe a geben werden, welche zwischen den Grenzen 0·5 und 2·5 liegen. Aus Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass etwa das Mittel der theoretis Grenzwerthe, d. i.

$$\varepsilon = 1{\cdot}5$$

am besten die thatsächlichen Verhältnisse wiedergiebt.

Wir konnten uns erlauben, die oben erwähnten Thatsachen, dass wir in schiedenen Schichten des Gases verschiedene Dichte und verschiedene molek Geschwindigkeit haben, zu vernachlässigen, weil wir bereits in der Theorie inneren Reibnng den wahren Werth der mittleren Weglänge der Mole kennen gelernt haben. Wir wissen, dass die mittlere Weglänge eine unge kleine Grösse ist. Nun findet aber die Bewegung der Molekeln hauptsäc in Räumen statt, deren Dimension der Grössenordnung der mittleren Wegl entspricht. Für so kleine Räume kann man aber ohne Weiteres anneh dass wir es mit einer an allen Punkten des Raumes constanten Dichte gleicher Weise constanten mittleren Geschwindigkeit der Molekeln zu thun ha Wir konnten uns daher mit Recht erlauben, die Theorie der Wärmeleitun gleicher Weise wie die der inneren Reibung zu behandeln.

Unsere Theorie giebt also vorerst das wichtige Resultat, dass zwischen in Reibung und Wärmeleitung eine sehr einfache Beziehung besteht. Aus folgenden Tabelle, deren Daten nach den Angaben von O. E. MEYER[1]) zusam gestellt sind, ist ersichtlich, in wie weit die Theorie mit der Beobachtung t einstimmt, wenn wir $\varkappa = 1 \cdot 5\eta\gamma$ setzen.

	γ	η	$\varkappa$ ber.	$\varkappa$ beob.
Luft	0·1690	0·000190	0·0000482	0·0000480
				525
				558
Wasserstoff	2·2614	0·000093	0·0003434	0·0003324
Kohlenoxyd	0·1739	184	0·0000480	0·0000510
Stickstoff	0·1735	184	479	524
Sauerstoff	0·1550	212	493	563
Kohlensäure	0·1662	160	399	317
Stickoxydul	0·1740	160	418	363
Grubengas	0·4509	120	812	647
Aethylen	0·3242	109	530	414

[1]) Gasth., pag. 193 u. 194.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass eine strenge Uebereinstimmung ischen Theorie und Beobachtung nicht vorhanden ist. Vor allem zeigt sich, ss ε nicht für alle Gase durch eine constante Grösse ersetzt werden kann; nn während für die zweiatomigen Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs alle rechneten $\varkappa$ kleiner ausfallen als die beobachteten, ist es bei den drei- d mehr atomigen Gasen gerade umgekehrt. Es weist also die Beobachtung rauf hin, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase auch von der Zahl der ome bedingt wird, welche in einer Molekel vereinigt sind. Es läuft das, wie EFAN und BOLTZMANN annahmen, darauf hinaus, dass sich die molekulare ergie anders fortpflanzt als die Atomenergie. Thatsächlich ergeben die auf sen Gedanken fussenden Formeln von BOLTZMANN und O. E. MEYER eine sere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung als die einfache n uns hergeleitete Beziehung. Wir wollen uns damit begnügen, ohne weitere sführung auf diesen letzten Punkt hingewiesen zu haben, da die Theorie der ziehung zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung lange nicht auf so festen ssen steht, wie viele andere Gebiete der kinetischen Gastheorie.

In so weit wir die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen s unabhängig vom Druck und von der Temperatur ansehen, also γ gleich einer nstanten setzen können, muss natürlich für die Abhängigkeit der Wärme- tungsfähigkeit vom Druck und von der Temperatur genau dasselbe gelten wie r den Reibungscoëfficienten. Wir erhalten also vor allem das zuerst von AXWELL ausgesprochene Gesetz: Die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase t vom Druck derselben unabhängig, was auch zuerst von STEFAN und äter von anderen für verschiedene Gase bestätigt worden ist. (s. Art. Wärme- tung der Gase.)

Bezüglich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur hätten r wie bei der inneren Reibung der Gase zu erwarten, dass sie der Quadrat- rzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Dort hat sich aber zeigt, dass die innere Reibung rascher zunimmt. Gleicher Weise findet das ch bei der Wärmeleitung statt. Aus den diesbezüglichen Versuchen von 'INKELMANN (s. Art. »Wärmeleitung«) geht hervor, dass für jene Gase, deren ecifische Wärme γ von der Temperatur unabhängig ist, innere Reibung und ärmeleitung in gleichem Maasse mit der Temperatur wachsen, so dass mit ieser Beschränkung wie in dem früheren Fall die Gleichung

$$\varkappa = \varepsilon \eta \gamma$$

len Thatsachen vollkommen entspricht.

Der Umstand, dass die Wärmeleitung rascher wächst als die Quadratwurzel us der absoluten Temperatur, findet ebenfalls genau dieselbe Erklärung wie die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur (pag. 580). Man muss annehmen, dass die mittlere Weglänge eine Function der Temperatur ist.

Wir wollen noch darauf hinweisen, dass durch die Gleichung

$$\varkappa = \frac{1}{3} \rho c l \gamma,$$

die wir auch

$$l = \frac{3\varkappa}{\rho c \gamma}$$

schreiben können, die Möglichkeit gegeben ist, den absoluten Werth der mittleren Weglänge zu finden. Wie aus dem früheren hervorgeht, muss diese Gleichung Werthe ergeben, welche in der Grössenordnung mit jenen, die man aus der inneren Reibung ableitet, übereinstimmen, indem die nach den verschiedenen

Methoden gefundenen l nicht mehr von einander abweichen können, als die beobachteten Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit und inneren Reibung von der theoretischen Gleichung

$$\varkappa = \eta\gamma.$$

Wir machen jetzt einen Sprung von den Gasen zu den Flüssigkeiten und suchen eine Formel der Wärmeleitung derselben auf gleichem Wege zu gewinnen, der uns die Gleichung für die innere Reibung ergab. Natürlich handelt es sich uns auch hier wie dort nur um eine angenähert richtige Darstellung[1].

»Stellen wir uns vorerst zwei parallele, ebene, horizontale Platten vom Abstand a vor. Zwischen denselben befinde sich eine Kugel vom Radius r, welche eine Bewegungsrichtung senkrecht gegen die beiden Platten besitzt. So oft die Kugel eine der Platten trifft, wird sie reflektirt, so dass sie beständig zwischen den beiden Platten hin- und herfliegt. Wir setzen nun voraus, dass, so oft die Kugel die obere Platte verlässt, sie mit einer Geschwindigkeit c_1 nach unten fliegt. Nach der Reflexion an der unteren Platte soll sie jedoch mit der Geschwindigkeit c_2 wieder emporfliegen. Hat die Kugel eine Masse m, so folgt daraus, dass durch das Hin- und Herfliegen der Kugel beständig Energie von der oberen Platte an die untere abgegeben werden muss, wenn

$$c_1 > c_2$$

ist, und zwar ist nach jedem Hin- und Hergang die übertragene Energiemenge

$$\frac{mc_1^2}{2} - \frac{mc_2^2}{2}«.$$

Führen wir diese Annahme in derselben Weise wie bei der inneren Reibung (pag. 582) weiter durch, so erhalten wir für die in der Zeiteinheit von oben nach unten von N Kugeln getragene Energiemenge

$$E = \frac{Nmc(c_1^2 - c_2^2)}{4l},$$

wobei c ein Mittelwerth von c_1 und c_2 ist. »Indem wir durch die Flüssigkeit parallele Ebenen vom Abstand des Durchmessers einer Molekel legen, erhalten wir für die Energiemenge, welche in der Zeiteinheit übertragen wird,

$$\frac{rNmc}{6l}(c_1^2 - c_2^2),$$

wenn c_1 und c_2 jene mittleren Geschwindigkeiten der Molekeln sind, welche den Temperaturen t_1 und t_2 der beiden benachbarten Ebenen entsprechen. Dabei muss noch vorausgesetzt werden, dass die Molekeln jene Geschwindigkeit im Mittel annehmen, welche der Schichte zukommt, in der die Zusammenstösse stattfinden.«

Wir können die kinetische Energie einer Molekel

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{mc_0^2}{2}(1 + \gamma t)$$

setzen, wenn $\frac{mc_0^2}{2}$ die entsprechende Energie der Molekel bei 0° bedeutet, wobei für Flüssigkeiten innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls γ ebenfalls eine Function der Temperatur wird. »Für die Wärmeleitungsfähigkeit können wir nun schreiben.

$$\varkappa = \frac{rNmc}{6l}(c_1^2 - c_2^2) = \frac{rNmc}{6l} c_0^2 \gamma (t_1 - t_2).$$

[1]) Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 102, pag. 483. 1893.

Da aber der Abstand unserer zwei Ebenen gleich $2r$ ist, so ist auch für das Temperaturgefälle Eins

$$t_1 - t_2 = 2r,$$

mithin

$$\varkappa = \frac{r^2 Nmc}{3l} c_0^2 \gamma = \frac{r^2 \rho c}{3l} c_0^2 \gamma,$$

da

$$Nm = \rho$$

(Dichte der Flüssigkeit) ist.

Unsere Gleichung gewinnt Interesse, wenn wir sie in Beziehung mit der inneren Reibung bringen. Für den Reibungscoëfficienten fanden wir (pag. 583)

$$\eta = \frac{2r^2\rho c}{3l},$$

woraus folgt

$$\frac{\varkappa}{\eta} = \frac{c_0^2 \gamma}{2}.$$

Bedenken wir noch, dass sich sowohl $\varkappa$ als η mit der Temperatur in verschiedener Weise ändern, so folgt, dass auch, wie wir schon oben bemerkten, γ von der Temperatur abhängig ist.

Was den Werth von c_0^2 anbelangt, so kann derselbe bei den verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ausfallen, da er innerhalb sehr weiter Grenzen liegen kann. Daraus ersieht man, dass der Quotient $\frac{\varkappa}{\eta}$ je nach der Natur der Flüssigkeit die verschiedensten Werthe annehmen kann, was die Beobachtung auch thatsächlich ergeben hat.

Die Grösse $\frac{mc^2}{2}$ ist die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, also ein Theil der Gesammtenergie derselben. $\frac{mc_0^2}{2}\gamma$ ist sodann die Zunahme dieser Theilenergie, wenn die Temperatur der Flüssigkeit um 1° erhöht wird. Beziehen wir dies auf die Masseneinheit der Flüssigkeit, so ist $\frac{c_0^2\gamma}{2}$ ein Theil der specifischen Wärme C, da ja die specifische Wärme nichts anderes als die Vermehrung der Gesammtenergie in der Masseneinheit Flüssigkeit bedeutet, wenn die Temperatur um 1° erhöht wird. Nun ist aber

$$\frac{c_0^2\gamma}{2} = \frac{\varkappa}{\eta},$$

woraus also folgt, dass

$$\frac{\varkappa}{\eta} < C$$

sein muss. Diese Folgerung trifft, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, auch in allen Fällen zu.

	$\varkappa$	η	C	$\frac{\varkappa}{\eta}$
Wasser	0·000124	0·013	1·000	0·095
Alkohol	0·000487	0·0153	0·566	0·032
Aether	0·000405	0·0026	0·520	0·156
Choroform	0·000367	0·0065	0·233	0·056

Diese Tabelle bestätigt nicht nur unsere Behauptung, sondern sie zeigt gleichzeitig, entsprechend den früher gemachten Auseinandersetzungen (pag. 556),

dass die Energie der fortschreitenden Bewegung bei den Flüssigkeitsmolekel nur ein sehr kleiner Theil der Gesammtenergie ist.

Wir werden noch Gelegenheit haben, auf die interessante Beziehung zwisch innerer Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten zurückzukommen.

Diffusion.

Schichtet man in einem Gefäss zwei Gase so übereinander, dass sich das leichtere oben befindet, so vermischen sich im Lauf der Zeit beide Gase, bis ein jedes an allen Stellen des Gefässes dieselbe Dichte besitzt. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Diffusion, und man hat den äusseren Vorgang derselben in analoge Formeln gebracht wie die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung. (Siehe Art. »Diffusion«). Ist die Richtung, in welcher d Wanderung der Gase stattfindet, durch eine Gerade, deren Länge von einem beliebigen Punkt aus wir x nennen wollen, bestimmt, so erfolgt die Wanderung des einen Gases, dessen Partialdruck an der Stelle x wir p_1 nennen wollen nach der Gleichung

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}, \qquad (4$$

in welcher die Constante δ. den Namen Diffusionscoëfficient führt. Es handelt sich uns nun darum, im Folgenden diese Gleichung aus der kinetischen Theorie der Gase abzuleiten.

Dass die Mischung zweier Gase nur verhältnissmässig langsam vor sich gehen kann, hat schon CLAUSIUS in seinen Arbeiten über die mittlere Weglänge der Gasmolekeln erklärt. Je kleiner die Weglänge und die wirkliche Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist, desto langsamer werden sich die Gase mischen, indem in Folge der Zusammenstösse die Molekeln immer von Neuem von ihrer Bahn abgelenkt werden. Auf Grund dieser Anschauungsweise wurde die Theorie der Diffusion zuerst von MAXWELL[1]) entwickelt, mit welcher diejenige STEFAN's[2]) in mehrfacher Hinsicht übereinstimmt. Wir wollen uns im Folgenden dem Entwickelungsgang, welcher von O. E. MEYER[3]) herrührt, anschliessen.

Sind in einem Gefäss zwei Gase gleichzeitig vorhanden, so gilt für dieselben das DALTON'sche Gesetz

$$p_1 + p_2 = p,$$

wenn wir unter p_1 und p_2 die Partialdrucke, unter p den Gesammtdruck der Gase verstehen. Demnach muss

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = 0$$

sein, da ja p eine an allen Punkten des Gefässes constante Grösse ist. Mithin

$$\frac{dp_1}{dx} = -\frac{dp_2}{dx}.$$

Wir machen nun die Annahme, wir hätten in einem aufrechtstehenden cylindrischen Gefäss zwei Gase so übereinander geschichtet, dass sie parallel zur Cylinderaxe gegeneinander wandern, und dass an allen Stellen eines Querschnitts senkrecht auf die Cylinderaxe p_1 also auch p_2 constant ist Sehen wir die Cylinderaxe gleichzeitig als x-Axe an, so giebt $\frac{dp_1}{dx}$ die Druckänderung des

---

1) Phil. mag. (4) 20, pag. 21. 1860; 35, pag. 199. 1868.

2) Wien. Ber. 65 (2), pag. 323. 1872.

3) Gasth. pag. 162 u. 327.

[ers]ten Gases in der Richtung von oben nach unten, $-\frac{dp_2}{dx}$ jene des zweiten Gases ebenfalls in der Richtung von oben nach unten. Wir wählen nun unsere Anordnung so, dass $\frac{dp_1}{dx}$ eine constante Grösse, mithin

$$\frac{d^2 p_1}{dx^2} = 0$$

ist. Es geht dann die Gleichung (43) in die einfachere

$$\delta \frac{dp_1}{dx} = -C$$

über, und wir verstehen unter C jenes Gasvolumen, bezogen auf den Normaldruck p, welches in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit wandert. Da

$$p_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3}, \qquad p_2 = \frac{N_2 m_2 c_2^2}{3},$$

so muss auch wegen

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2,$$
$$N_1 + N_2 = N$$

und

$$\frac{dN_1}{dx} = -\frac{dN_2}{dx} = const.$$

sein. Da die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit für alle Punkte unseres Gefässes dieselbe sein muss, so ist auch der Diffusionscoëfficient δ für beide Gase derselbe.

Setzen wir

$$\frac{dN_1}{dx} = -\alpha,$$

so

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x, \qquad N_2 = \mathfrak{N}_2 + \alpha x,$$

wenn die Werthe von N_1 bezüglich N_2 für $x = 0$ entsprechend $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_2$ sind. Und es ist jetzt unsere Aufgabe zu untersuchen, wie viel Molekeln eines jeden Gases in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passiren. Wir werden finden, dass in Folge der oben erfolgten Anordnung mehr Molekeln des ersten Gases in der Richtung der x als entgegengesetzt wandern. Die Differenz beider Zahlen ergiebt dann die von der einen Seite nach der anderen des Querschnitts übergetretene Gasmenge, aus welcher sich sodann die Grösse des Diffusionscoëfficienten berechnen lässt.

Denken wir uns in der Entfernung x zwei zur (yz)-Ebene parallele Ebenen, welche um dx von einander abstehen. Aus diesen schneiden wir die Flächeneinheit heraus, sodass ein Cylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. In demselben befinden sich dann $N_1\,dx$ Molekeln des einen Gases. Die mittlere Weglänge einer Molekel desselben sei l_1, die Geschwindigkeit c_1, so erfolgen in unserem Cylinder in der Zeiteinheit

$$\frac{N_1 c_1}{l_1}\,dx$$

Zusammenstösse. Das heisst, ebensoviel Molekeln fliegen in der Zeiteinheit von unserem Cylinder aus. Von diesen $\frac{N_1 c_1}{l_1}\,dx$ Molekeln legen

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2}\,dx\,dr$$

(siehe pag. 572) einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück. Nennen wir Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der negativen Richt der x-Axe einschliesst, ϑ, so werden alle Molekeln, für welche

$$r \cos \vartheta > x$$

ist, die (yz)-Ebene passiren. Die Zahl, welche unter dem Winkel ϑ ausfliegt,

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \sin \vartheta d\vartheta,$$

(pag. 529) mithin die Gesammtzahl, welche die (yz)-Ebene passiren kann.

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx\, dr \int_0^{arc \cos \frac{x}{r}} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dx\, dr.$$

Wollen wir alle Molekeln, welche aus einer Tiefe zwischen $x = 0$ und x = kommen, und die Flächeneinheit der (yz)-Ebene durchsetzen, so haben unseren Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen 0 und r zu integriren. Di ist zu beachten, dass

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x$$

ist. Wir haben demnach

$$\int_0^r \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dr\, dx = \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \int_0^r (\mathfrak{N}_1 - \alpha x) \left(1 - \frac{x}{r}\right) dx$$

$$= \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \left[\mathfrak{N}_1 x - \left(\alpha + \frac{\mathfrak{N}_1}{r}\right) \frac{x^2}{2} + \frac{\alpha}{r} \frac{x^3}{3}\right]_0^r = \left(\mathfrak{N}_1 - \frac{\alpha r}{3}\right) \frac{c_1 r e^{-\frac{r}{l_1}}}{4 l_1^2} dr.$$

Integriren wir schliesslich diesen Ausdruck noch nach r zwischen Grenzen 0 und ∞, so erhalten wir die Zahl sämmtlicher Molekeln des er Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der (yz)-Ebene in der Richt der negativen x-Axe passiren. Dies ergiebt

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4 l_1^2} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr - \frac{\alpha c_1}{12 l_1^2} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} - \frac{\alpha c_1 l_1}{6}.$$

Auf ganz dieselbe Weise finden wir die Zahl der Molekeln, welche in gegengesetzter Richtung die (yz)-Ebene passiren. Es ergiebt sich dafür

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} + \frac{\alpha c_1 l_1}{6}$$

Subtrahiren wir beide Zahlen von einander, so erhalten wir als Uebersc auf der positiven Seite der (yz)-Ebene

$$\frac{\alpha_1 c_1 l_1}{3}.$$

Auf analoge Weise ergiebt sich für den Ueberschuss der Molekeln zweiten Gases auf der negativen Seite

$$\frac{\alpha c_2 l_2}{3}.$$

Im Allgemeinen werden natürlich die Grössen $c_1 l_1$ und $c_2 l_2$ von eina verschieden sein, d. h. es werden

$$\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$$

mehr Molekeln nach der positiven Seite der (yz)-Ebene wandern als nach negativen. Damit demnach die Bedingung

$$N_1 + N_2 = N$$

wahrt bleibt, werden $\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$ Molekeln des Gemisches, welches in der 's)-Ebene vorhanden ist, nach der negativen Seite übergehen. Die Gesammt-ahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit es Querschnitts nach der positiven Richtung passiren, ist daher

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3} - \frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)\frac{\mathfrak{N}_1}{N} = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 \mathfrak{N}_2 + c_2 l_2 \mathfrak{N}_1).$$

Dieselbe Zahl erhält man natürlich für das entgegengesetzt wandernde Gas. Was für die (yz)-Ebene, das gilt natürlich auch für jede parallele Ebene. Wir önnen daher für die Zahl der passirenden Molekeln allgemein schreiben

$$Z = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1).$$

Bevor wir weiter gehen, wollen wir uns erst wegen einer Vernachlässigung echtfertigen, welche wir uns bezüglich der mittleren Weglängen l_1 und l_2 erlaubt aben. Dieselben sind natürlich von dem jeweiligen N_1 und N_2 abhängig, also benso eine Function von x wie diese Grössen. Beachten wir aber die geringe rösse der mittleren Weglänge, und dass die Tiefe, aus welcher die die (yz)-bene passirenden Molekeln kommen, in den weitaus meisten Fällen von derselben rössenordnung ist, so können wir ohne nennenswerthen Fehler l_1 und l_2 als nabhängig von x annehmen. Dies dürfte natürlich nicht mehr geschehen, wenn . B. in unserer Rechnung die Differenz der Werthe von l_1 für zwei verschiedene vorkommen würde, weil es sich dann nur um die Aenderung und nicht um ie wirkliche Grösse von l_1 handeln würde, wie wir es in unserer Rechnung . B. bei den Grössen N_1 und N_2 sahen, weshalb wir sie auch als Functionen on x einführen mussten.

Von früher her wissen wir, dass

$$\alpha = -\frac{dN_1}{dx}$$

t. Es ist daher die Zahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeit-inheit die Flächeneinheit passiren, durch den Ausdruck

$$-\frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{dN_1}{dx}$$

egeben. Wir denken uns nun senkrecht auf die Strömungsrichtung zwei Ebenen i der Entfernung dx von einander, so wird durch die Flächeneinheit der ersten bene entsprechend dem zuletzt gefundenen Ausdruck in der Secunde eine be-immte Zahl Z Molekeln des ersten Gases gehen. In derselben Zeit werden urch die zweite Ebene eine Zahl

$$Z' = Z + \frac{\partial Z}{\partial x}dx$$

ehen. Es wird daher zwischen den beiden Ebenen ein Ueberschuss

$$-\frac{\partial Z}{\partial x}dx = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N}{\partial x^2}dx$$

rückbleiben, indem wir nach den oben gemachten Voraussetzungen die Glieder t $\left(\frac{dN_1}{dx}\right)^2$ vernachlässigen können. Da das Volumen, welches von unseren iden Ebenen begrenzt wird, gleich dx ist, so können wir die Zunahme von $_1$ in der Zeiteinheit auch durch $\frac{\partial N_1}{\partial t}dx$ bezeichnen, woraus folgt, dass

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}$$

ist. Multipliciren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $\frac{m_1 c_1^2}{3}$ und beachte:

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = p_1$$

ist, so erhalten wir

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)\frac{\partial_2 p_1}{\partial x^2} = \delta\frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}.$$

Das ist aber die eingangs erwähnte Gleichung (48) für die Diffusion, w der Diffusionscoëfficient durch

$$\delta = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)$$

gegeben ist.

Es handelt sich uns jetzt darum, die entsprechenden Ausdrücke für l_2, d. h. die mittlere Weglänge, welche eine Molekel des ersten bezw. : Gases in dem Gemisch beider Gase zurücklegt, zu finden. Dazu gelangen einfachsten auf folgende Weise. Der Durchmesser einer Molekel des erster sei σ_1, des zweiten σ_2. Berührt eine Molekel erster Art eine zweiter, so Entfernung ihrer Mittelpunkte

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma.$$

Um die mittlere Weglänge l_1 zu finden, vergrössern wir die Radie Molekeln um σ_1, so ändert sich, wie wir von früher her (pag. 528) wissen, Berechnung der mittleren Weglänge einer Molekel nichts, wenn wir diese wandernden Punkt auffassen. Dieser Punkt hat die Geschwindigkeit c_1. daher alle Molekeln mit Ausnahme unseres Punkts in Ruhe, so würden Zeiteinheit

$$N_1 \pi \sigma_1^2 c_1$$

Zusammenstösse mit Molekeln des ersten Gases,

$$N_2 \pi \sigma^2 c_1$$

Zusammenstösse mit solchen des zweiten erfolgen. Das Resultat lässt s mittelbar auf Molekeln in Bewegung anwenden, wenn wir anstatt der Gesch keit c_1 die relative Geschwindigkeit einführen, welche unser Punkt geg den Molekeln des ersten bezw. zweiten Gases hat. Dafür fanden wir a Werthe $\frac{4c_1}{3}$ (pag. 529), bezüglich $\frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1}$ (pag. 530), vorausgesetzt, dass ist, mithin ergiebt sich für die Zahl der Zusammenstösse einer Molekel er

$$Z_1 = \frac{4N^1 \pi \sigma_1^2 c_1}{3} + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} N_2 \pi \sigma^2.$$

Nun ist aber

$$Z_1 = \frac{c_1}{l_1},$$

daher

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3}N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1^2} N_2 \pi \sigma^2}.$$

Berücksichtigen wir noch, dass

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2,$$

so wird

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3}N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3m_2 + m_1}{3m_2} N_2 \pi \sigma^2}.$$

Ganz analog ergiebt sich für die mittlere Weglänge der Molekeln zweiter Art

$$l_2 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1 c_2} N_1 \pi \sigma^2} = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3m_2 + m_1}{3\sqrt{m_1 m_2}} N_1 \pi \sigma^2}.$$

Diese Ausdrücke sind in unsere Gleichung für den Diffusionscoëfficienten an elle der mittleren Weglängen l_1 und l_2 einzusetzen.

Um die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten vom Druck und der Tem- ratur kennen zu lernen, genügt es, wie wir schon öfter gethan haben, für die nzelnen Grössen Mittelwerthe einzuführen. Wir wollen deshalb

$$c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1 = clN$$

nd

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

tzen. Dann wird

$$\delta = \frac{c}{4N\pi\sigma^2}.$$

Bedenken wir noch, dass

$$\frac{Nmc^2}{3} = p,$$

so

$$N = \frac{3p}{mc^2}$$

so folgt

$$\delta = \frac{mc^3}{12p\pi\sigma^2}.$$

Die Beobachtung (s. Art. Diffusion) hat ergeben, dass der Diffusionscoëfficient kehrt dem Gesammtdruck beider Gase und direkt proportional dem Quadrat r absoluten Temperatur T ist. Die erste Thatsache ergiebt unsere Formel mittelbar. Für die Abhängigkeit des δ von der Temperatur erhalten wir aber e Beziehung, dass es der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur proportional , da ja c^2 proportional T ist. Es ist also in diesem Punkt gerade so wie bei r inneren Reibung und der Wärmeleitung keine Uebereinstimmung zwischen eorie und Beobachtung. Die Ursachen davon sind hier dieselben wie dort. sind darin zu finden, dass wir l bezüglich σ als Function der Temperatur zufassen haben, und zwar so, dass l mit der Temperatur zunimmt. Wir rden Näheres darüber noch bei der Behandlung der allgemeinen Eigenschaften r Molekeln kennen lernen.

Aus unserer Theorie folgt ferner, dass der Diffusionscoëfficient auch von r Art der Mischung, das heisst vom Verhältniss $\frac{N_1}{N_2}$ abhängig ist, was aus axwell's und Stefan's Theorie nicht folgt. Es lässt sich jedoch aus den eobachtungen kein Vorzug der einen Formel vor der anderen nachweisen.

Es war ein glücklicher Einfall Stefan's, den Diffusionscoëfficienten unmittel- ar aus den Reibungscoëfficienten der einzelnen Gase zu berechnen. Wir fanden , (pag. 573), dass die Kenntniss des Reibungscoëfficienten η auch jene der ittleren Weglänge vermittelt, indem

$$\eta = \frac{1}{3} l \rho c$$

= Dichte des Gases) ist. Da ferner

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2},$$

so

$$N\pi\sigma^2 = \frac{3}{4l}$$

ist, so folgt nach dieser Formel

$$\sigma_1^2 = \frac{3}{4N\pi\lambda_1}, \qquad \sigma_2^2 = \frac{3}{4N\pi\lambda_2},$$

wobei wir jetzt unter λ_1 und λ_2 die entsprechenden mittleren Weglängen ungemischten Gasen verstehen. Da wir ferner

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma$$

setzten, so erhalten wir schliesslich noch

$$\sigma^2 = \frac{3}{16N\pi}\left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}}\right)^2.$$

Falls demnach die Reibungscoëfficienten bekannt sind, so können wi dieser Formel direkt die Diffusionscoëfficienten berechnen, vorausgesetz eben unsere Theorie richtig ist. Es wird uns daher die Uebereinsti zwischen Beobachtung und Rechnung gleichzeitig ein Prüfstein für die Halt unserer Theorie sein.

Von O. E. Meyer[1]) wurde zu dem Zweck folgende Tabelle zusa gestellt, welche die berechneten und die beobachteten Diffusionscoëffi enthält.

	δ ber.	δ beob.
Wasserstoff-Sauerstoff . .	0·688	0·722
„ -Kohlenoxyd . .	0·665	0·642
„ -Kohlensäure . .	0·575	0·556
„ -schweflige Säure	0·499	0·480
Kohlenoxyd-Sauerstoff . .	0·174	0·180
Sauerstoff-Kohlensäure . .	0·133	0·161
Kohlenoxyd- „ . .	0·133	0·160
Grubengas- „ . .	0·139	0·159
Luft- „ . .	0·133	0·142
Stickoxydul- „ . .	0·097	0·089

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung mus sächlich eine befriedigende genannt werden, und sie ist jedenfal sicheres Zeichen dafür, dass, wenn wir auch nicht eine in allen Stücken Theorie besitzen, dieselbe jedenfalls im Wesentlichen die Thatsachen wied

Bevor wir weiter gehen, wollen wir noch einmal auf die Formel

$$\delta = \frac{mc^3}{12p\pi\sigma^2}$$

zurückgreifen, in welcher m, c und σ Mittelwerthe aus den entsprec Grössen beider gegeneinander fliessenden Gase sind. Wir werden dann Reibungscoëfficienten des Gasgemenges ebenfalls einen Mittelwerth

$$\eta = \frac{1}{3} l\rho c$$

und für die Wärmeleitung

$$\varkappa = \frac{1}{3} l\rho c\gamma$$

aufstellen können. Erinnern wir uns noch, dass

[1]) *Theorie der Gase*, pag. 178.

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2},$$

gt aus diesen Formeln ohne weiteres

$$\delta = \frac{\eta}{\rho},$$

eine sehr einfache Beziehung zwischen Diffusions- und Reibungscoëfficienten, n dieser gleich dem Produkt aus jenem und der Dichte ρ des Gasgemenges Gleicher Weise erhalten wir

$$\delta = \frac{\varkappa}{\rho \gamma},$$

einfache Beziehung zwischen den Coëfficienten der Diffusion und der rmeleitung. Wir können füglich auch $\frac{\varkappa}{\rho\gamma}$ die Temperaturleitungsfähigkeit des gemenges bei constantem Volumen nennen und erhalten dadurch den nerkenswerthen Satz: Der Diffusionscoëfficient zweier Gase ist gleich : Temperaturleitungsfähigkeit des Gasgemisches bei constantem lumen.

Wir haben bei der Ableitung des Diffusionscoëfficienten eine Methode olgt, welche von der MAXWELL's und STEFAN's vollständig abweicht. Es rde uns zu weit führen, deren Theorien vollständig wiederzugeben, doch llen wir uns wenigstens den Gedankengang vor Augen führen. Wir nehmen dass sich bezüglich des Drucks ein jedes Gas so verhält, als wäre es nur für ı da, dass es jedoch bei der Bewegung gegen ein anderes einen Widerstand ährt, welcher von der Dichte ρ_1 des einen und ρ_2 des zweiten Gases, sowie von en Strömungsgeschwindigkeiten u_1 bezüglich u_2 in der Weise abhängt, dass

$$\frac{\partial p_1}{\partial x} - A_{12}\,\rho\ \rho_2 (u_1 - u_2) = \rho_1 f_1, \qquad -\frac{\partial p_2}{\partial x} - A_{12}\,\rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) = \rho_2 f_2$$

(S. Art. »Diffusion«). Es hängt dann der Diffusionscoëfficient δ mit der Conıten A_{12} durch die Beziehung

$$\delta = \frac{1}{A_{12}} \frac{p_0 p_0}{d_1 d_2} \cdot \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{1}{p}$$

ammen, »worin p_0 den Normaldruck, unter welchem die beiden Gase bei der soluten Temperatur T_0 die Dichten d_1 und d_2 haben, ferner p den Druck d T die absolute Temperatur des Gasgemenges während des Versuchs bedeuten.« ı die Constante A_{12} die Grösse des Widerstands bestimmt, welchen ein Gas m anderen erfährt, so wird es sich darum handeln, einen Ausdruck für die wegungsgrösse zu finden, welche das eine Gas an das andere in der Zeitıheit abgiebt, da ja damit der Widerstand gemessen wird. Dieser Widerstand rd gefunden, indem man zuerst den Mittelwerth der Bewegungsgrösse sucht, elche eine Molekel des einen Gases beim Zusammenstoss mit einer des zweiten ases an diese abgiebt. »Der Werth, welchen der Widerstand W für zwei mit n Geschwindigkeiten u_1 und u_2 bewegte Gase erhält, ist

$$W = A_{12}\,\rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) = \frac{4a}{3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (u_1 - u_2),$$

d bedeutet a die Anzahl der Zusammenstösse, welche zwischen den Molekeln ster und zweiter Art in der Einheit der Zeit und des Raumes erfolgen, wenn e beiden Gase in Ruhe diesen Raum erfüllen.« Wir erhalten dafür die ziehung

$$a = N_1 N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{c_1^2 + c_2^2}.$$

Setzt man den Werth von a in die Formel für W, bemerkt dass

$$N_1 m_1 = \rho_1, \quad N_2 m_2 = \rho_2,$$

so ergiebt sich

$$A_{12} = \frac{4\pi\sigma^2}{3} \cdot \frac{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}{m_1 + m_2}.$$

Diese Grösse ist vom Druck unabhängig, jedoch proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, so dass sich für δ bezüglich des Drucks und der Temperatur dieselbe Beziehung ergiebt wie aus der von uns abgeleiteten Formel. Sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass δ unabhängig von dem Mischungsverhältniss beider Gase ist.

Aus den beobachteten Werthen für die Diffusionscoëfficienten ist es möglich, die Grössen der mittleren Weglängen l_1 und l_2 und aus diesen weiter λ_1 und λ_2 zu finden, so dass wir also auch in der Diffusion ein Mittel gefunden haben, die absoluten Werthe der mittleren Weglängen zu bestimmen. Dass wir dadurch auf ganz ähnliche Grössen kommen, wie nach den Methoden, die wir bei der Theorie der inneren Reibung und Wärmeleitung kennen gelernt haben, geht unmittelbar aus dem Umstand hervor, dass es uns gelungen ist, den Diffusionscoëfficienten aus den Reibungscoëfficienten der einzelnen Gase zu berechnen.

Zur Vervollständigung der Literatur über die Diffusion der Gase wollen wir noch anführen:

MAXWELL, Trans. Cambr. Soc. 12, pag. 547—576.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 65 (2), pag. 323. 1872; 94 (2), pag. 891—918. 1887.

S. H. BURBURY, Phil. Mag. 30, pag. 298—317. 1890.

Allgemeine Eigenschaften der Molekeln.

Zu den interessantesten und, wir können ruhig sagen, grossartigsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie gehört unstreitig die Möglichkeit, dass sie uns direkt Aufschlüsse über viele Eigenschaften der Molekeln giebt, von welchen wir vordem nur eine sehr unsichere oder gar keine Vorstellung hatten.

Wir haben bereits früher (pag. 546) erwähnt, dass wir genöthigt sind, zwischen den Molekeln Abstossungskräfte anzunehmen. Zu dieser Annahme sah sich auch MAXWELL genöthigt und zwar in Folge des abweichenden Verhaltens zwischen Theorie und Beobachtung bei der Aenderung der inneren Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion mit der Temperatur. Auch wir erwähnten bereits, dass wir zur Erklärung dieser Abweichung genöthigt sind, die mittlere Weglänge und von da weiterschliessend den Durchmesser der Molekel als Function der Temperatur anzusehen. Nach STEFAN ist dies folgendermaassen zu verstehen. Stossen zwei elastische Kugeln aufeinander, so wird immer eine gewisse Zeit vergehen müssen, bis die Kugeln zur Ruhe kommen und die entsprechend entgegengesetzte Geschwindigkeitscomponente annehmen. Je grösser im Mittel die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Molekeln aufeinander stossen, d. h. je höher die Temperatur des Gases ist, desto länger wird die Zeit des Stosses dauern, was denselben Effect hat, als würden die Durchmesser der Molekeln entsprechend kleiner. MAXWELL betrachtet die Molekeln als Massenpunkte, welche auf einander Abstossungskräfte ausüben. Indem er aus den Beobachtungen folgert, dass sich die innere Reibung eines Gases proportional der absoluten Temperatur, die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate derselben ändert, wohingegen die Theorie nur die $\frac{1}{2}$te, bezüglich $\frac{3}{2}$te Potenz der absoluten Temperatur ergiebt, wählt er die Abstossungskräfte so, dass in der Formel für die innere Reibung

$$\eta = \frac{1}{3} \rho c l = \frac{mc}{4\pi\sigma^2},$$

esgl. für die Diffusionsconstante

$$\delta = \frac{mc^2}{12 p \pi \sigma^2}$$

ie Grösse σ^2 verkehrt proportional der Geschwindigkeit c ausfällt; denn dann st η proportional c^2, δ proportional c^4, was der ersten, bezüglich zweiten Potenz der absoluten Temperatur entspricht. Denken wir uns, es lasse sich das Potential für die Abstossung zwischen zwei Molekeln durch die $-n$-Potenz les Abstandes der Molekeln ausdrücken, und nehmen wir der Einfachheit halber an, die eine Molekel sei fix, die andere vollführe einen centralen Stoss, so muss die kinetische Energie der bewegten Molekel $\frac{mc^2}{2}$ in der Entfernung σ von der fixen gleich Null werden. Es muss also

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{k}{\sigma^n}$$

($k = const$), mithin

$$\sigma^n = \frac{2k}{mc^2}$$

sein. Soll nun σ^2 verkehrt proportional c sein, so haben wir

$$n = 4,$$

also die Kraft verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung zu setzen. Wie jedoch spätere experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, lässt sich auch diese Annahme nicht festhalten. Es wurden daher von verschiedener Seite Versuche gemacht, die Wirkung der Molekularkräfte zu studiren, ohne dass jedoch die Frage endgültig gelöst worden wäre[1]).

Die von uns gewonnenen Formeln für die verschiedenen Eigenschaften der Gase geben uns auch Aufschluss über eine Reihe von Grössen, die in innigem Zusammenhang mit der Grösse der Molekeln stehen, ja wir werden zeigen, dass wir die Durchmesser der Molekeln selbst berechnen können.

Aus der Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

können wir unmittelbar den Gesammtquerschnitt der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln finden, da ja $\pi\sigma^2$ nichts anderes als der vierfache Querschnitt einer Molekel ist. Wir erhalten demnach für den Gesammtquerschnitt der N-Molekeln

$$Q = \frac{1}{4} N \pi \sigma^2 = \frac{3}{16 l}.$$

Es lässt sich also aus dem bekannten Werth der mittleren Weglänge sehr leicht Q berechnen. In folgender Tabelle mögen für einige Gase die Werthe dieser Querschnittssumme in cm^2 nach O. E. MEYER[2]) angegeben werden. Dieselben beziehen sich auf ein cm^3 Gas unter dem Druck einer Atmosphäre.

---

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. 66 (2), pag. 213. 1872; 89 (2), pag. 714—723; WIED. Ann. 24, pag. 37—45. 1885. — W. SUTHERLAND, Phil. mag. (5) 22, pag. 81—95. 1886; 24, pag. 113—134, 168—188. 1887; 35, pag. 210—295. 1893; 36, pag. 507—531. 1893.

[2]) Gastheorie, pag. 207.

Wasserstoff . .	H_2	9500	Chlor	Cl_2	3
Kohlenoxyd . .	CO	18000	Wasserdampf . .	H_2O	2
Stickstoff . . .	N_2	17900	Kohlensäure . .	CO_2	2
Stickoxyd . . .	NO	18400	Ammoniak . . .	NH_3	2
Sauerstoff . . .	O_2	16700	Cyan	C_2N_2	4

Es ist auffallend, wie gross der Gesammtquerschnitt der einzelnen Gasme ist, beträgt er ja bei Cyan über 4 m^2. Wir können daraus nur schliessen, die Materie ungemein fein vertheilt sein muss, so dass die Durchmesser Molekeln sehr klein ausfallen müssen: denn je dünner wir sozusagen e Körper walzen, eine um so grössere Fläche wird er bedecken können.

Bringen wir eine gewisse Gasmenge auf ein immer kleineres Volumen, setzen wir das so lange fort, bis selbst die grössten Druckkräfte keine ringerung des Volumens mehr hervorbringen, so müssen wir annehmen, dass Molekeln den ihnen zur Verfügung stehenden Raum vollständig mit Materie füllen. War das ursprüngliche Volumen Eins, die darin enthaltene Zahl Molekeln N, so wird, da $\frac{4}{3} N\pi\sigma^3$ das achtfache Molekularvolumen ist, das r Volumen

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{6} N\pi\sigma^3.$$

Dieses Volumen nennt LOSCHMIDT[1]) den Condensations- oder Verdichtu coëfficienten, weil er annimmt, dass im flüssigen Zustand dieses Volumen nal erreicht ist. Es ist mithin $\mathfrak{v}$ eine der Messung zugängliche Grösse. Aus letzten und der Gleichung für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N\pi\sigma^2}$$

folgt unmittelbar

$$\sigma = 8\mathfrak{v}l.$$

Wir erhalten also das zuerst von LOSCHMIDT aufgefundene überrasche Resultat, dass uns die Möglichkeit gegeben ist, Aufschluss über die absol Grösse der Molekeln zu erlangen, da ja σ nichts anderes als der Durchme einer Molekel ist. In folgender Tabelle[2]) wollen wir einige auf diesem Wege haltene Werthe von σ anführen.

	Dichtigkeit		$\mathfrak{v}$	σ
	gasförmig	flüssig		
Wasser	0·6235	1	0·00081	$44 \cdot 10^{-9} cm$
Ammoniak	0·5967	0·6502	119	45 „
Kohlensäure . . .	1·5291	0·9985	198	114 „
Cyan	1·8064	0·866	270	96 „
Chlor	2·450	1·33	238	96 „

Natürlich dürfen wir nicht annehmen, dass wir es hier mit strengen Wert zu thun haben, aber die Grössenordnung des Durchmessers der Molekeln durch die berechneten Zahlen sicherlich gegeben. Es wird das um so üb zeugender werden, wenn wir noch andere Methoden zur Bestimmung der Grö der Molekeln werden kennen gelernt haben.

Zur Kenntniss des Molekularvolumens haben wir nun nicht immer nöt das Volumen des Körpers im gasförmigen und flüssigen Zustand zu bestimm

[1]) Wien. Ber. 52, pag. 395. 1865.

[2]) O. E. MEYER, Gasth., pag. 226.

men wir ja, dass in der Zustandsgleichung (pag. 546) die Grösse b das vierfache Molekularvolumen bedeutet. Wir können daher

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{6} N \pi \sigma^3 = \frac{b}{4v}$$

tzen, wobei v jenes Volumen des Gases ist, bei welchem N Molekeln in der Volumeinheit enthalten sind. Setzen wir diesen Werth von v in die obige Gleichung n, so ergiebt sich

$$\sigma = \frac{2bl}{v}.$$

Beziehen wir die Grössen b und v von vornherein auf die Volumeinheit des ases unter einem bestimmten Druck, so wird $v = 1$, also

$$\sigma = 2bl.$$

O. E. Meyer erhält jedoch $\sigma = \frac{3}{2} bl$[1]), was daher rührt, weil er eben b nicht ir das vierfache Molekularvolumen, sondern für das $\frac{16}{3}$fache hält. Nach unserer ormel erhält man für

	b	σ
Atmosphärische Luft . . .	0·00387	56·10⁻⁹ cm
Stickstoff	232	34 „
Kohlensäure	78	8 „
Wasserstoff	318	88 „

Auch diese auf ganz andere Weise berechneten Werthe der Grösse der Molekeln stimmen der Grössenordnung nach mit unseren früheren Werthen berein.

Stefan stellt sich die Molekeln als Kugeln aus verdichtetem Aether vor und macht daraufhin folgenden Schluss auf den Brechungsexponenten der Gase[2]): Das Licht pflanzt sich im leeren Raum mit einer grösseren Geschwindigkeit ort als in anderen Medien, z. B. in Gasen. Nach Fresnel liegt die Ursache avon darin, dass die mittlere Dichte des Aethers innerhalb der Körper eine grössere ist als im leeren Raum. Wenn nun die Gasmolekeln Kugeln von olchem verdichteten Aether sind, so ist eine Beziehung zwischen den Brechungsquotienten der Gase und den Grössen ihrer Molekeln zu erwarten, dass Gase mit grösseren Molekeln das Licht stärker brechen als Gase mit kleineren.« Diese Folgerung entspricht vollständig den Thatsachen.

Nachdem aus der Maxwell'schen Theorie des Lichtes hervorgeht, dass zwischen der Dielektricitätsconstanten K und dem Brechungsexponenten n eines Körpers die Beziehung

$$K = n^2$$

besteht, und Clausius gezeigt hat[3]), dass

$$K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$$

also

$$v = \frac{K - 1}{K + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ist, wenn wir unter v jenen Bruchtheil des ganzen vom Dielektricum eingenommenen Raums verstehen, der wirklich mit Materie erfüllt ist, so konnte

[1]) Gasth., pag. 229.

[2]) Wien. Ber. 65 (2), pag. 341. 1872.

[3]) Die mechanische Behandlung der Elektricität, III. Abschnitt.

F. EXNER[1]) diese Formel für das Molekularvolumen zur Berechnung der Grö der Molekeln nach unserem obigen Vorgang benützen. Er findet für eine Re von Gasen Werthe des Molekeldurchmessers, welche sämmtlich zwischen 9 u $22 \cdot 10^{-9}$ *cm* liegen, also wieder von derselben Grössenordnung sind, wie di bereits erwähnten.

Der Werth der mittleren Weglänge, welchen wir für unsere Rechnu brauchen, kann natürlich sowohl aus der Reibung, der Diffusion oder der Wärme leitung gewonnen sein. Wir wissen ja, dass diese verschiedenen Methoden Weg längen gleicher Grösse, mithin auch gleich grosse Molekeldurchmesser ergeben

Eine von den oben angeführten vollständig abweichende Methode zur Be rechnung des Molekulardurchmessers auf Grund der kinetischen Gastheorie rüh von G. JÄGER[2]) her. Derselbe geht von der Vorstellung aus, dass sich ei Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in laute kleine Tröpfchen auflöst, die wir Molekeln nennen. »Insofern wir nun unte der Grösse der Molekeln eines Gases oder Dampfes nichts anderes verstehen al den Mittelwerth der Grössen jener Flüssigkeitströpfchen, welche den dampfförmige Zustand bilden, ist es ein Leichtes, mit Zuhilfenahme der kinetischen Gastheori diese Grössen zu finden.

Der Druck eines Gases ist durch die Gleichung

$$p = \frac{Nmc^2}{3}$$

gegeben. Da weder N noch m unmittelbar gegeben ist, sondern nur das Produk beider Grössen als Dichte des Gases auftritt, so ist ohne Weiteres klar, das welche Grösse auch immer wir der Masse m geben, d. h. wie gross wir auc immer unsere Flüssigkeitströpfchen wählen, die mittlere Geschwindigkeit c der selben nicht geändert werden kann. Der Einfachheit halber wollen wir künftig annehmen, alle Theilchen haben dieselbe Grösse und dieselbe Geschwindigkeit c.

Wird ein Tropfen in seiner Geschwindigkeit plötzlich gehemmt, etwa dadurch, dass er auf einen festen Körper aufschlägt, so bemerkt man im Allgemeinen, dass er zerstiebt. Nur für den Fall, als seine Geschwindigkeit verhältnissmässig klein ist, zerfällt er in wenige kleinere Tropfen, oder er bleibt unversehrt. Bei einem Anstoss vertheilt sich nämlich die lebendige Kraft des Tropfens nach den verschiedensten Richtungen und führt dadurch eine Zertheilung desselben herbei, wenn sie grösser ist als die Arbeit, welche die durch die Theilchen hervorgebrachte Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche erfordert. So können wir uns auch vorstellen, dass durch die beständigen Stösse, welche die Gastheilchen auf die Gefässwand und gegen einander ausüben, eine derartige Zertheilung der Materie hervorgebracht wird, dass wir schliesslich einen stationären Zustand erhalten, der dann eintritt, wenn die Arbeit, welche zur weiteren Zerlegung der Molekeln nothwendig ist, der lebendigen Kraft der Molekeln gleich wird.

Nach unseren vereinfachenden Annahmen ist es nun leicht, einen Schluss auf die Bedingungen dieses Gleichheitszustands zu machen. Da wir alle Theilchen als gleich gross voraussetzen, so müssen jene Theilchen, durch deren Zerlegung sie entstanden sind, dem Volumen und der Masse nach mindestens doppelt so gross sein. Der Gang unserer Rechnung wird sich daher derartig gestalten, dass wir den Oberflächenzuwachs bestimmen, wenn sich eine Kugel in zwei gleich grosse Theile theilt, die abermals kugelförmige Gestalt haben. Ist der Radius der

[1]) Wien. Ber. 91 (2), pag. 855. 1885.

[2]) Wien. Ber. 100 (2), pag. 1233—1238. 1891.

Theilkugel r, so ist die Oberfläche $4\pi r^2$, ihr Volumen $\frac{4\pi}{3} r^3$. Das Volumen der ursprünglichen Kugel ist nun das doppelte einer Theilkugel, also gleich $\frac{8\pi}{3} r^3$, woraus für die Oberfläche dieser Kugel $4\pi \sqrt[3]{4} r^2$ folgt. Mithin beträgt die Oberflächenvergrösserung

$$4\pi (2 - \sqrt[3]{4}) r^2.$$

Die Arbeit, welche daher bei der Theilung der Kugel zu leisten ist, ist gleich

$$4\pi (2 - \sqrt[3]{4}) r^2 \alpha,$$

wenn wir unter α die Capillaritätsconstante der entsprechenden Flüssigkeit verstehen (s. Art. »Capillarität«). Diese Arbeit muss nun gleich sein der lebendigen Kraft, welche von der fortschreitenden Bewegung der Kugeln herrührt, also gleich

$$2 \frac{mc^2}{2} = mc^2.$$

Wir erhalten mithin die Gleichung

$$4\pi (2 - \sqrt[3]{4}) r^2 \alpha = mc^2.$$

Setzen wir die Dichte der Flüssigkeit gleich ρ, so ist

$$m = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho,$$

daher

$$4\pi (2 - \sqrt[3]{4}) r^2 \alpha = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho c^2$$

oder

$$r = \frac{3(2 - \sqrt[3]{4})\alpha}{\rho c^2} = \frac{1{\cdot}24\alpha}{\rho c^2}.$$

Nach dieser Formel ergiebt sich z. B. für den Durchmesser einer Wassermolekel

$$\sigma = 51 \cdot 10^{-9}\ cm,$$

also ein mit dem früher erhaltenen sehr gut übereinstimmender Werth.

Wir benützten soeben die Arbeit, welche zur Ueberwindung der Capillarkräfte erfordert wird, wenn sich ein Tropfen in zwei zerlegt. Diese Arbeit ist dann offenbar ein Theil der Verdampfungswärme, und sie wird mit wachsender Temperatur abnehmen, da ja die Capillaritätsconstante der Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur ebenfalls kleiner wird, so dass wir diese Arbeit durch den Ausdruck

$$b = b_0(1 - \varepsilon t)$$

darstellen können, wobei wir unter ε den Temperaturcoëfficienten der Capillaritätsconstanten verstehen. Vernachlässigen wir die ursprüngliche Oberfläche der Masseneinheit Flüssigkeit gegenüber der Gesammtoberfläche der Dampfmolekeln, so entsteht bei der Verdampfung eine Oberflächenvergrösserung $4\pi r^2 N$ (N = Zahl der Molekeln der Masseneinheit). Die dabei zu leistende Arbeit zur Ueberwindung der Capillarkräfte ist demnach

$$4\pi r^2 N\alpha = b_0(1 - \varepsilon t).$$

Von früher her (pag. 556) wissen wir, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel beim Uebertritt aus der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand beträchtlich zunehmen muss, und dass die Hälfte dieser Energiezunahme nothwendig ist, um die Molekeln aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen. Und daraus resultirt ja die Capillararbeit, welche bei der Vergrösserung der Oberfläche einer Flüssigkeit zu leisten ist. »Es kann demnach

in unserer letzten Gleichung $b_0 \varepsilon$ nichts anderes als der Zuwachs der Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln sein, welchen die Masseneinh Flüssigkeit bei der Temperaturerhöhung von 1° erfährt, indem ja nach d Gesetz von der Erhaltung der Energie die Gesammtwärme, welche zur Temp raturerhöhung der Flüssigkeit und zur Verdampfung verbraucht wird, const sein muss, bei welcher Temperatur die Verdampfung auch vorgenommen wir wenn nur die Anfangs- und Endtemperatur des Processes dieselbe bleibt. F den bewussten Zuwachs an Energie der fortschreitenden Bewegung haben w aber auch (pag. 589) den Ausdruck $\frac{c_0^2 \gamma}{2}$ gefunden. Mithin muss

$$\frac{c_0^2 \gamma_0}{2} = b_0 \varepsilon$$

sein, wobei wir allgemein γ als mit der Temperatur veränderlich ansehen wolle während γ_0 der entsprechende Werth für die Temperatur des schmelzenden Eise ist. Wir fanden weiter

$$\frac{c_0^2 \gamma}{2} = \frac{\varkappa}{\eta},$$

wir können daher auch schreiben

$$\frac{\varkappa}{\eta} = b \varepsilon,$$

oder

$$b = \frac{\varkappa}{\eta \varepsilon}.$$

Nun ist nach dem früheren aber

$$b = 4 \pi r^2 N \alpha$$

das Volumen der Masseneinheit-Flüssigkeit

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4 \pi}{3} r^3 N,$$

mithin

$$N = \frac{3}{4 \pi r^3 \rho},$$

$$\frac{\varkappa}{\eta \varepsilon} = 4 \pi r^2 N \alpha = \frac{3 \alpha}{r \rho},$$

und wir erhalten für den Durchmesser einer Molekel

$$\sigma = 2 r = \frac{6 \alpha \eta \varepsilon}{\varkappa \rho}.$$

Die Grösse $\frac{\varkappa}{\eta}$ ist allerdings mit der Temperatur sehr veränderlich, jedoch nicht in dem Grade, dass dadurch die Grössenordnung von σ eine andere werden könnte. Nach dieser Formel erhalten wir z. B. für Wasser bei 60° als Grösse einer Wassermolekel rund

$$\sigma = 70 \cdot 10^{-9}\, cm,$$

also in vollständiger Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten. Für niedrige Temperaturen wird σ jedoch beträchtlich grösser und fällt bei 0° etwa fünf Mal so gross aus, woraus wir schliessen können, dass sich im flüssigen Zustand die Molekeln mehr oder weniger associiren. Allerdings ist auch nicht zu vergessen, dass unsere Formeln für die innere Reibung η und für die Wärmeleitung $\varkappa$ einer Flüssigkeit ebenfalls nur als näherungsweise richtig anzusehen sind.

Kennt man einmal den Durchmesser σ einer Molekel, so ist es natürlich etwas Leichtes, die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zu berechnen. Dieselbe ist dann durch die Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

[...]geben, nämlich

$$N = \frac{3}{4\pi l \sigma^2}.$$

Berechnet man diese Zahl für ein Gas unter einem bestimmten Druck, z. B. [...]iner Atmosphäre, so gilt dieselbe natürlich entsprechend der Regel von AVOGADRO [...]uch für alle übrigen Gase. Wir gelangen so zu dem Resultat, dass sich in [...] cm^3 unter dem Druck einer Atmosphäre etwa

$$N = 21 \text{ Trillionen}$$

Molekeln befinden.

Als weitere Litteratur über diesen Gegenstand sei noch erwähnt:

MAXWELL, Phil. mag. (4) 46, pag. 453. 1873.
N. D. C. HODGES, Sill. J. 5, pag. 135—136. 1879.
W. THOMSON, Nature 28, pag. 203, 250, 274. 1883; EXNER's Rep. 21, pag. 182—197, 217—240.
A. W. REINOLD, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, pag. 986—987.

G. JÄGER.

Uebergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Diejenige Eigenschaft, deren Grösse vor allem den Unterschied fester und flüssiger Körper bedingt, ist ihre innere Reibung oder ihr Widerstand gegen Formveränderung, während sie in Bezug auf Volumveränderlichkeit nicht sehr von einander entfernt stehen. Aus den jüngsten Versuchen von VOIGT[1]) geht hervor, dass z. B. Kupfer eine etwa $4 \cdot 10^9$ fach so grosse innere Reibung hat als Wasser[2]). Da jedoch die Werthe dieser Constanten bei verschiedenen flüssigen und jedenfalls auch festen Substanzen innerhalb weiter Grenzen variiren, so lässt sich allgemein hierauf keine scharfe Abgrenzung zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand basiren. (s. Artikel »Aggregatzustand«.)

Die innere Reibung ist in erster Linie eine Function der Temperatur, mit der sie in hohem Grade variabel ist, in zweiter eine solche des Druckes.

Es scheint in Folge dessen möglich, durch Temperaturänderung einen kontinuirlichen Uebergang zwischen beiden Aggregatzuständen herbeizuführen, wie das Verhalten von Substanzen, wie Glas, Siegellack. Guttapercha, Pech, Butter zu illustriren scheint. Allen solchen ist jedoch gemeinsam, dass sie nicht als chemisch einheitliche Individuen anzusprechen sind, und die Betrachtung der physikalischen Gemische (s. weiter unten), denen sie somit zugehören, wird ihr Verhalten in wesentlich anderer Weise verstehen lehren.

Einheitliche Körper.

Bei keinem chemischen Individuum ist bisher eine Continuität zwischen fester und flüssiger Form bekannt, sondern der Uebergang beider erfolgt derart,

---

1) W. VOIGT, Götting. Nachrichten, Bd. 38, pag. 71. 1892.

2) In C. G. S.-System nach VOIGT: Cu $\eta = 54{\cdot}8 \cdot 10^6$, Ni $\eta = 138{\cdot}10^6$, Messing $\eta = 55{,}4{\cdot}10^6$, Bronze $\eta = 107{\cdot}10^6$ H_2O (flüssig) $\eta = 12{\cdot}10^{-3}$.

dass bei einer bestimmten Temperatur der Körper inhomogen wird. Dass jeder feste Körper durch genügende Temperatursteigerung flüssig, jeder flüssige durch Abkühlung fest wird, ist zwar nur ein Analogieschluss, jedoch von hoher Wahrscheinlichkeit, indem die Fälle der Nichtrealisirbarkeit dieses Ueberganges innerhalb der erreichbaren oberen und unteren Temperaturgrenze von geringer Zahl sind. Unter den chemischen Elementen sind nur Kohle und Molybdän bis zu den höchsten erreichten Temperaturen nicht verflüssigt worden.

Schmelzpunkt. Für jeden einheitlichen Körper existirt (bei gegebenem Druck) nur eine einzige Temperatur, bei welcher die feste und flüssige Phase im Gleichgewicht neben einander bestehen können. Führt man der festen Phase continuirlich Wärme zu, so beginnt bei eben dieser Temperatur der Uebergang in die Flüssigkeit, indem gleichzeitig weiter zugeführte Wärme keine Temperatursteigerung des Systems hervorbringt, ehe nicht die feste Phase völlig flüssig geworden ist. Es gelingt nicht, einen festen Körper über diese Temperatur, seinen Schmelzpunkt, zu erhitzen.

Die Bestimmungsmethoden des Schmelzpunktes basiren einerseits auf der bei ihm auftretenden plötzlichen Aenderung der inneren Reibung, andererseits auf der trotz Wärmezufuhr unveränderlichen Temperatur während des Ueberganges von fest zu flüssig.

Unter Anwendung genügend grosser Substanzmengen ist es am einfachsten und genauesten, ein Thermometer mit dem festen Körper zu umgeben und zu erhitzen. Bei geeigneter Umrührung zeigt während des Schmelzens das Thermometer constant, bis alles verflüssigt ist, die gesuchte Schmelztemperatur.

Geringe Substanzmengen werden fein pulverisirt in einseitig geschlossenen dünnwandigen Capillarrohren in möglichster Nähe des Gefässes eines Thermometers in passendem Bade einer durchsichtigen Flüssigkeit langsam erhitzt und beim Beginn des Schmelzens die Temperatur abgelesen. Zur Steigerung der Genauigkeit, mit der man den Zeitpunkt des beginnenden Schmelzens beachtet, schmilzt man wohl auch die Substanz vorher in der Mitte eines beiderseits offenen Capillarröhrchens fest, so dass beim Beginn des Schmelzens während des Erhitzens im Bade die Substanz durch den hydrostatischen Druck der Badflüssigkeit in die Höhe geschoben wird. Auf elektrischem Wege den Schmelzpunkt zu beobachten, hat J. Löwe vorgeschlagen, indem ein Platindraht mit der festen Substanz durch Schmelzen überzogen und so in ein Quecksilberbad getaucht wird, dessen Erwärmung mittelst Thermometers gemessen wird. Bei beginnender Verflüssigung der Substanz stellt sich der Contact zwischen Draht und Quecksilber her und schliesst den galvanischen Strom einer elektrischen Klingel, deren Ertönen das Signal zum Ablesen der Schmelztemperatur am Thermometer giebt.[1])

Die Schmelzpunkte der chemischen Elemente in Celsiusgraden enthält folgende Tabelle[2]).

[1]) Vergl. Nernst und Hesse, Siede- und Schmelzpunkt, Braunschweig 1893, woselbst noch weitere Methoden beschrieben sind und folgende Literaturnachweise sich finden: Landolt, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 349. — Piccard, Berl. Ber. 8, pag. 687. — Anschütz und Schultz, ibid. 10, pag. 1800. — Roth, ibid. 19, pag. 1970. — Potilitzin, Chem. Centr. 1891 1, pag. 379; Journ. russ. phys. Ges. 24, pag. 1. etc.

[2]) Nach Landolt-Börnstein, physikal.-chem. Tabellen, 2. Aufl.

	ca—200 180	Be < Ag	B i. electr. Flm.-Bogen	C ungeschmolzen	N —214 (bei 60 *mm* Druck)
ı	97·6	Mg 750—800	Al 625	Si zw. Gusseisen u. Stahl	P 44·4
	62·1	Ca Rotglut	Sc ?	Ti ?	V ?
ı	1082	Zn 417·6	Ga 30·15	Ge ca. 900	As zw. Sb u. Ag.
b	38·5	Sr Rotglut	Y ?	Zr > Si	Nb ?
g	968	Cd 320·7	Jn 176	Sn 231·7	Sb 425—450 amorph 614
ı	26·5	Ba > Gusseisen	La zw. Sb u. Ag Yb ?	Ce zw. Sb u. Ag	Ta ?
ı	1072	Hg —38·85	Tl 288	Pb 327·7 Th ?	Bi 264·2

—?	F —?				
rhomb. 112—117 monoklin 120	Cl —102				
> Pt	Mn 1900	Fe 1500—1804 (rein) 1000—1200 (Roh) 1300—1400 (Stahl)	Co 1500—1800	Ni 1400—1600
i. CS_2 unlösl. 217 „ lösl. 125—130	Br —7·3			
weich		Ru 1800 ?	Rh 2000	Pd 1700—1950
ungeschmolzen				
452—525	J 113—115	Os 2500	Jr 1950—2500	Pt 1770—2200
> Mn Hellrotgluth				

Die Schmelzpunkte der Elemente sind, wie fast alle anderen physikalischen igenschaften, eine periodische Function des Atomgewichts, wie die Tabelle rkennen lässt, die in die bekannten Perioden der chemischen Eigenschaften eordnet ist.

Für einige wasserfreie Salze fand man folgende Schmelzpunkte Carnelley):

	Na'	K'	Li'	NH_4'	Ag'	Ba''	Zn''	Hg''	Fe'''	Pb''	Tl'	Ca''	Sr''	Cu''
Cl'	770	735	600	—	450	—	260	290	300	501	434	723	829	434
Br'	710	700	550	—	430	810	390	244	—	—	463	680	630	504
J'	630	640	450	—	530	—	445	241	—	383	446	—	—	601
NO_3'	315	340	265	150	215	590	—	—	—	—	—	—	—	—
SO_4''	860	—	820	140	650	—	—	—	—	—	632	—	—	—
ClO_3'	—	372	—	—	—	427	—	—	—	—	—	—	—	—
CO_3''	818	838	699	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ferner:

$Ag_4P_2O_7$	585°	KJO_4	582°	CsCl	631°
$NaPO_3$	617°	$TeCl_2$	209°	$NaBrO_3$	381°
V_2O_5	658°	$TeCl_4$	224°	$BeCl_2$, $BeBr_2$	585°—617°
RbBr	683°	$TeBr_2$	280°		
$KClO_4$	610°	$TeBr_4$	380°	BiJ_3	< 439°
KJO_3	560°	Rb_2CO_3	857°		

Die Schmelzpunkte einer Anzahl anderer wichtiger Körper sind:

cetoxim	+ 59·4	Anethol	+ 20·1	Benzoësäure	+ 121
thal	+ 46·9	Anilin	— 8	Benzol	+ 5·43
thylenbromid	+ 7·9	Anthracen	+ 217	Bernstein	+ 280
izarin	+ 290	Azobenzol	+ 69·1	Borsäure	+ 186
meisensäure	+ 8·5	Baumöl	+ 2·2	p-Bromphenol	+ 63

Bronze	+ 900	Jodoform	+ 120	Stickstoffdioxyd	− 10
Butter	+ 32	Kohlensäure	− 57	Terpentinöl	− 10
Campher	+ 175	p-Kresol	+ 36	Thymol	+ 53
Caprinsäure	+ 27	Laurinsäure	+ 43·4	p-Toluidin	+ 42·5
Chloral	− 75	Naphtalin	+ 80	Urethan	+ 48·7
Chloralhydrat	+ 58	Naphtylamin	+ 47·1	Urethylan	+ 50
Chloroform	− 70	Nitrobenzol	+ 5·3	Wachs	+ 60—[illegible]
Diphenyl	+ 70·2	Palmitinsäure	+ 59·9	Walrat	+ 48
„ amin	+ 50·2	Paraffin	+ 46	2 Wismuth, 1 Blei,	
„ methan	+ 26	Phenol	+ 39	1 Zinn, (ROSE'sches	
Eis	0	Salpetersäure	− 47	Metall)	+ 95
Essigsäure	+ 16·595	Schwefeltrioxyd	+ 15	4 Wismuth, 2 Blei,	
Glycerin	+ 20	„ säure	+ 10·5	1 Zinn, 1 Cadmium	
Glas	um 1000	Stearin	+ 43—50	(WOOD'sches	
Harnstoff	+ 132	„ säure	+ 70	Metall)	+ 65·5

Während Wärmezufuhr einen festen Körper als solchen bei seinem Schmelzpunkt zu erwärmen nicht im Stande ist, sondern seinen Aggregatzustand verändert, ist es andererseits möglich, eine Flüssigkeit beim Schmelzpunkt als solche durch Wärmeentziehung abzukühlen, ohne dass sie erstarrt. Die Leichtigkeit, mit der solche »Unterkühlung« (Ueberschmelzung, Ueberkaltung) eintritt, hängt sowohl von der Natur des Körpers als von äusseren Versuchsbedingungen ab. In luftleeren und capillaren Räumen gelingt die Unterkühlung am besten; durch Erschütterungen, weitere Temperaturerniedrigung, namentlich schnelle, sowie vor allem durch Berührung mit einem Krystall des festen Körpers oder auch eines isomorphen wird sie momentan aufgehoben.

Die hierbei freiwerdende Energiedifferenz zwischen fester und flüssiger Phase (Schmelzwärme) erwärmt die unterkühlte Flüssigkeit und den sich ausscheidenden Körper auf die Schmelztemperatur.

Das Phänomen der Unterkühlung wurde zuerst von FAHRENHEIT am Wasser beobachtet[2]), welches bis auf — 13° zu unterkühlen neuerdings JUHLIN[3]) gelegentlich seiner Dampfdruckmessungen gelang. Alle Flüssigkeiten lassen sich mehr oder weniger unterkühlen, anscheinend um so leichter, je zähflüssiger sie in der Kälte werden. Zur Demonstration eignen sich besonders z. B. Eisessig, Schwefel, Natriumthiosulfat (Fixirnatron), $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, Natriumsulfat (Glaubersalz), $Na_2SO_4 + 10H_2O$.

Die Zustandscurven unterkühlter Flüssigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur sind continuirliche Fortsetzungen derselben oberhalb des Schmelzpunkts, der den Schnittpunkt der Zustandscurve des flüssigen und festen Aggregatzustandes bildet. Eine Fortsetzung der Zustandscurve des festen Körpers über den Schmelzpunkt hinaus lässt sich jedoch fast nie realisiren; die anscheinend einzige Ausnahme bildet die Beobachtung FRANKENHEIM's[4]), der das Hydrat $NaCl + 2H_2O$, das bei — 12° schmilzt, unter dem Mikroskop noch bis + 15° existiren sah.

DE COPPET[5]) sucht wesentlich in folgender Weise die Erscheinungen des Schmelzens, Erstarrens, der Unterkühlung und ihrer Aufhebung durch den festen Körper aus molekularkinetischen Anschauungen verständlich zu machen.

---

[1]) Nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, physikal. chem. Tabellen, 2. Aufl.

[2]) Phil. Trans. 1724, No. 382.

[3]) JUHLIN, Bihg. till Sv. Vetensk. Akad. Handlgr., Bd. 17, Afd. I, No. 1, 1891.

[4]) POGG. Ann. 37, pag. 638. 1836, und 111, pag. 16. 1860.

[5]) Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 275. 1875.

Durch Erwärmen eines festen Körpers wird die mittlere kinetische Energie iner Molekeln erhöht, sie überwiegt schliesslich die gegenseitige Anziehung, und ie Verflüssigung beginnt.

Durch Abkühlung einer krystallisirbaren Flüssigkeit in Berührung mit einem rystall desselben Körpers wird die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeits-olekeln verringert. Diejenigen mit einer geringeren kinetischen Energie, als der chmelztemperatur entspricht, werden beim Aufprallen auf die Krystalloberfläche urch deren Anziehung festgehalten; dadurch wird die mittlere kinetische nergie der übrigbleibenden Flüssigkeitsmolekeln grösser, die Temperatur also öher werden, wenn keine weitere Wärme von aussen entzogen wird, wie es bei er Berührung einer überkalteten Flüssigkeit mit ihrem Krystall geschieht.

Es ist ersichtlich, dass die Krystalloberfläche stets als ein Temperatur-egulator wirken muss, der die Schmelztemperatur herzustellen strebt.

Kühlt sich eine Flüssigkeit ohne Berührung mit dem ihr zugehörigen Krystall b, so ist zur Bildung eines Krystalls nothwendig, dass sich Molekeln begegnen, eren kinetische Energie unterhalb der der Schmelztemperatur entsprechenden egt; je niedriger die Temperatur der Flüssigkeit unterhalb des Schmelzpunkts, m so grösser ist auch die Anzahl solcher Molekeln, um so wahrscheinlicher ich ihr Zusammentreffen: Das Erstarren überkalteter Flüssigkeiten tritt um so ichter ein, je stärker die Unterkühlung.

Die Wahrscheinlichkeit eines solchen für die Bildung des Krystalls günstigen usammenpralls wird auch vom Volumen der Flüssigkeit abhängen; je geringer eses, um so ungünstiger für die Krystallbildung. In der That lassen sich eine Tropfen und in Capillaren eingeschlossene Flüssigkeiten weit leichter und ärker unterkühlen, als grosse Mengen.

Unterkühlte Wassertropfen kommen häufig in der Natur vor, man schreibt nen die Bildung von Glatteis zu. Auch mittelst der Hygrometrie hat sich nach KHOLMS[1]) Untersuchungen die Existenz solcher nachweisen lassen, indem imlich häufig bei Temperaturen unter 0° C. ein eisbekleidetes Thermometer öher zeigt, als ein trockenes.

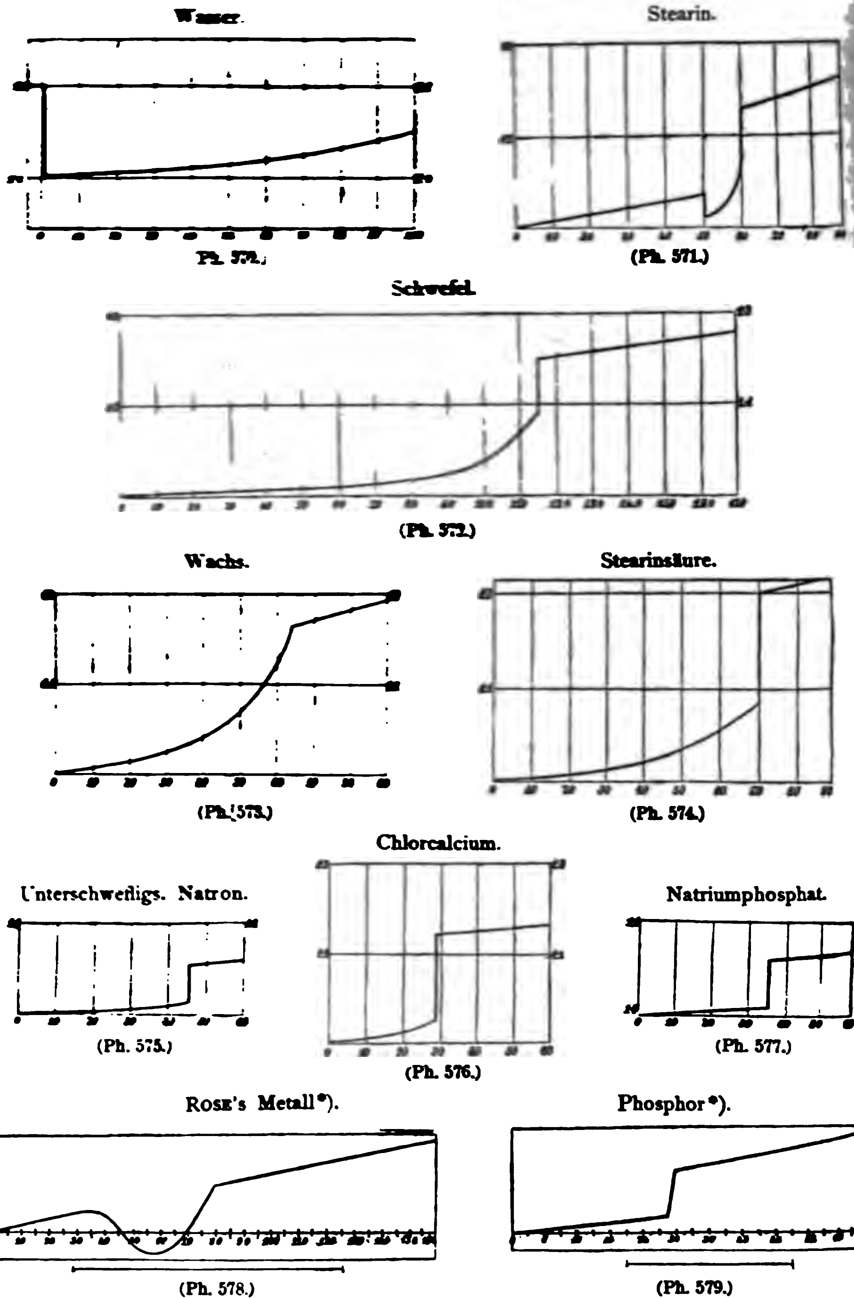
Die thermische Volumänderung der Körper in der Nähe des Schmelz-unkts zeigt gegenüber der bei anderen Temperaturen manches besondere. amentlich die der festen Körper, die bei anderen Temperaturen sehr annähernd near erfolgt, nimmt nach dem Schmelzpunkt hin gewöhnlich beschleunigt zu, ie die folgenden Diagramme für Wachs, Schwefel, Stearinsäure illustriren. Es cheint allerdings in Anbetracht der Erfahrungen PETTERSSONS (s. w. u.) und on BATTELLI und PALAZZO an organischen Verbindungen[2]), dass dies vielleicht rösstentheils die Schuld von Verunreinigungen ist, auf deren Abwesenheit frühere orscher mit geringerer Sorgfalt geachtet haben mögen. In der That zeigen die iagramme der relativ leicht rein zu erhaltenden Körper die Beschleunigung es Zuwachses in bedeutend geringerem Maasse, dagegen um so deutlicher den lötzlichen Sprung des specifischen Volumens fester und flüssiger Körper, der len Körpern gemeinsam ist.

Die thermische Volumänderung der Flüssigkeiten zeigt in der Nähe des chmelzpunkts (Gefrierpunkts) keinerlei Anomalien.

---

[1]) Undersökningar i hygrometri. Akad. Afhandl. Upsala 1888, pag. 58. sqq.

[2]) BATTELLI u. PALAZZO, R. Ac. d. Lincei 1, pag. 1. 1885; WIED. Beibl. 9, pag. 730.



(Ph. 570.) (Ph. 571.) (Ph. 572.) (Ph. 573.) (Ph. 574.) (Ph. 575.) (Ph. 576.) (Ph. 577.) (Ph. 578.) (Ph. 579.)

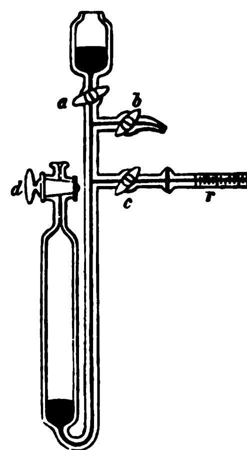
*) Die Abscissen für Rose's Metall und Phosphor bedeuten Temperaturen nach Réau der darunter verzeichnete Maasstab $\frac{1}{10}$ des Volums bei 0°.

Die Volumänderung beim Schmelzen beurtheilte schon 1726 Réaumur n der convexen oder concaven Gestalt der Oberfläche der erstarrten Flüssigkei und fand so, dass viele Stoffe beim Erstarren sich zusammenziehen, wer andere sich ausdehnen. Um wieviel letzteres der Fall war, maass Marx[1]) du

[1]) Marx, Schweigg. 58, pag. 454; ib. 60, pag. 1. 1830.

brennen und Ausmessen der Warzen, die beim Erstarren aus der zuerst fest wordenen Oberfläche hervorgetrieben wurden. Bedeutend genauer waren MAN's[1]) Messungen mittelst hydrostatischer Wägung an ROSE'schem Metall und hosphor, wobei gleichzeitig die Volumänderungen der festen und flüssigen hasen in der Nähe des Schmelzpunktes ermittelt wurden. Den gleichen Vorteil bot KOPP[2]) die dilatometrische Methode, die später nur noch von NIES und INKELMANN[3]) wieder verlassen wurde, die mittelst des Schwimmens fester Metalle if geschmolzenen deren Volumänderung zu bestimmen suchten. Dieser Methode heinen jedoch nach E. WIEDEMANN[4]) nicht unbedeutende Fehlerquellen innewohnen.

Am genauesten und sorgfältigsten hat O. PETTERSSON[5]) die dilatometrische ethode mittelst nebenstehenden Apparates auf die Untersuchung von Wasser, meisensäure und Essigsäure angewandt und die grossen Einflüsse gezeigt, die ringe Verunreinigungen und Gehalt an Luft auf das esultat ausüben. Da letztere beim Erstarren ausgeschieden wird, so vergrössert sie scheinbar das Volumen s festen Körpers. Verunreinigungen dagegen wirken folgender Weise[6]):



(Ph. 580.)

Die schwarzen Theile bedeuten Quecksilber, welches bei grösseren Volumänderungen aus b austreten gelassen und gewogen wurde, bei geringeren durch c seine Ausdehnung an der Scala r ablesen liess.

Enthalte die Masse der Flüssigkeit = 1, die (z. B. hr kleine) der Verunreinigung $= s$, sei ferner a die niedrigung der Gefriertemperatur G der Flüssigkeit, e durch 1 § der Verunreinigung hervorgebracht werde, wird bei einer nur wenig (t^0) unter dem Gefrierpunkt r Flüssigkeit liegenden Temperatur nicht die ganze enge derselben erstarren können, sondern es wird die enge x flüssig bleiben, nämlich soviel, bis die durch s Ausfrieren an Verunreinigung concentrirte Flüssigkeit en Gefrierpunkt $(G-t)^\circ$ hat; man wird also bei $(G-t)^\circ$ icht die ganze Volumdifferenz d beobachten, sondern ur $(1-x)d$. Da nach dem BLAGDEN'schen Gesetz (s. r. u.) die Gefrierpunktserniedrigung proportional dem ehalt einer Lösung an gelöstem Stoff, also hier dem ehalt der Flüssigkeit an Verunreinigung ist, so ist

$$t = \frac{s}{a} \cdot \frac{100}{x} \quad \text{und} \quad x = \frac{100 a s}{t}.$$

Dem Werth von x ist die Differenz der Volumänderung beim Erstarren der verunreinigten gegen die reine lüssigkeit proportional. Es ist ersichtlich, dass die Verunreinigung die scharfe cke der Volumcurve (nach der Temperatur) des festen Körpers beim Schmelzunkt durch eine Hyperbel abrundet, was PETTERSSONS Beobachtungen entpricht.

Zu den Körpern, deren feste Phase specifisch leichter ist als die flüssige, e also beim Erstarren ihr specifisches Volumen vergrössern, gehören:

---

1) ERMAN, POGG. 9, pag. 557. 1827.
2) KOPP, LIEB. Ann. 93, pag. 129. 1855.
3) NIES u. WINKELMANN, WIED. Ann. 13, pag. 43. 1881.
4) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 576. 1882; 20, pag. 226. 1883.
5) PETTERSSON, Journ. pr. Chem. 24, pag. 129 u. 293. 1881.
6) Vergl. OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie 1, pag. 1005, 2. Aufl. Leipz. 1891.

Wasser, Wismuth, Schwefelwismuth, Wismuthlegirungen mit 4 Thln. Antim[illegible] oder $\frac{1}{4}$ Natrium, Gusseisen; auch Kaliumnitrat nach Arons[1]).

Das quantitative Verhalten der Metalle ist am eingehendsten von Vicen[illegible] und Omodei[2]) untersucht worden, deren Ergebnisse folgende Tabelle enthält, w[illegible] D_{liq} und D_{sol} die Dichten im flüssigen und festen Zustand bei der Schm[illegible] temperatur bedeuten, Δ den procentischen Unterschied beider, a_{liq} und a_{sol} [illegible] thermischen Ausdehnungscoëfficienten in flüssiger und fester Form in der Nä[illegible] des Schmelzpunktes.

	D_{sol}	D_{liq}	Δ	a_{sol}	a_{liq}	a_{sol}/a_{liq}
Pb	11·005	10·645	3·39	$0{\cdot}0_3129$	$0{\cdot}0_4884$	1·5
Cd	8·3665	7.989	4·72	$0{\cdot}0_3170$	$0{\cdot}0_4948$	1·8
Bi	9·673	10·004	—3·31	$0{\cdot}0_3120$	$0{\cdot}0_4395$	3·0
Sn	7·1835	6·988	2·80	$0{\cdot}0_3114$	$0{\cdot}0_4689$	1·7
S	—	1·8114	—	$0{\cdot}0_3482$	$0{\cdot}0_3354$	1·4
Na	0·9519	0·9287	2·5	$0{\cdot}0_3278$	$0{\cdot}0_3216$	1·3
K	0·8514	0·8298	2·6	$0{\cdot}0_3299$	$0{\cdot}0_3250$	1·2
P	1·80654	1·74529	3·5	$0{\cdot}0_3520$	$0{\cdot}0_3376$	1·4
Hg	14·193	13·6902	3·67	$0{\cdot}0_3179$	—	—
H_2O . . .	0·91666	0·99988	—9·1	$0{\cdot}0_4770$	< 0	—
Ameisensäure	1·420 (0°)	1·2448 (0°)	12·3	$0{\cdot}0_3435$	$0{\cdot}0_3817$	0·53
Essigsäure .	1·231 (0°)	1·071 (0°)	12·6	$0{\cdot}0_3514$	$0{\cdot}0_3108$	0·48

Der Tabelle sind noch die Daten für Wasser nach Bunsen aus seinen Be[illegible] stimmungen für das Eiscalorimeter[3]) und die in Petterssons Untersuchungen für Ameisensäure und Essigsäure gegebenen und aus ihnen berechneten bei[illegible] gefügt.

Aus der letzten Kolumne geht hervor, dass bis auf Wismuth die Ausdehnungs[illegible] coëfficienten der festen Metalle etwa um die Hälfte grösser sind als die der flüssigen in der Nähe des Schmelzpunkts, die beiden letzten Zahlen zeigen jedoch, dass dies Resultat nicht allgemeiner Natur ist.

Die Schmelzwärme. Die Wärmemenge, welche der Masseneinheit eines festen Körpers von der Temperatur des Schmelzpunkts zugeführt werden muss, um ihn ohne Temperaturerhöhung in den flüssigen Zustand überzuführen, heisst seine (latente) Schmelzwärme. Sie ist somit das Maass des Energieunterschiedes der beiden Aggregatzustände.

Ihre Messung erfolgt nach den gewöhnlichen calorimetrischen Methoden z. B. als diejenige Wärmemenge, die von einer bestimmten Menge des ge[illegible] schmolzenen Körpers beim Erstarren an die Calorimeterflüssigkeit abgegeben wird oder die von einer bestimmten Menge des festen Körpers beim Schmelzen (Auftauen) dem Calorimeter entzogen wird. Soweit hierbei noch Temperatur[illegible] änderungen der Phasen als solcher in Betracht kommen, müssen ihre specifischen Wärmen bekannt sein, und die mit Hilfe dieser berechenbaren, zur Temperatur[illegible] änderung dienenden Wärmemengen in Abzug gebracht werden; hierbei ist fü[illegible] genaue Untersuchungen auch die Veränderlichkeit der specifischen Wärmen mi[illegible] der Temperatur zu berücksichtigen.

---

1) Arons, Wied. Ann. 53, pag. 107. 1894.

2) Vicentini u. Omodei, Atti Acc. Torino 22. 1887, u. 23. 1887; Beibl. 11, pag. 768 12, pag. 176.

3) Bunsen, Pogg. Ann. 141, pag. 31. 1870.

Pettersson[1]) bestimmte die Schmelzwärme überkalteter Flüssigkeiten, die h in einem Quecksilber-Calorimeter befanden und durch Berührung mit einem ystall zu momentanem Erstarren gebracht wurden. Er konnte so die Schmelzme auch bei verschiedenen Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes starrungspunktes) bestimmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur statiren.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes (Gefrierpunktes) von Flüssigkeiten rch Auflösung anderer Stoffe in ihnen gewährt eine weitere Methode zur Bemmung der Schmelzwärme, wie van t'Hoff[2]) theoretisch ableitete und an der ahrung bestätigt fand. Die Anwendbarkeit ist namentlich von Eykman[3]) in tem Umfang erwiesen worden. Die Theorie ergiebt nämlich (s. w. u.), dass:

$$K = 0{\cdot}02\,\frac{T^2}{L}.$$

rin K die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, die durch ein Gramm-Molekularwicht des gelösten Stoffes in 100 *gr* der lösenden Flüssigkeit hervorgebracht d (die Gefrierconstante); T ist die absolute Temperatur und L die Schmelzrme der lösenden Flüssigkeit; es ist also

$$L = \frac{T^2}{50\,K}.$$

Die Veränderlichkeit der Schmelzwärme mit der Temperatur ist reits 1847 von Person unter Voraussetzung des ersten Hauptsatzes der ermodynamik abgeleitet worden, obwohl dieser als solcher damals noch unannt war. Sei die Wärmecapacität im festen Zustand c, im flüssigen c', ist

$$\frac{dL}{dT} = c' - c$$

n es erstarre die Masseneinheit eines Stoffes bei der Temperatur T, so giebt die Schmelzwärme L ab, beim Abkühlen des erstarrten Stoffes um dT wird sserdem die Wärmemenge $c\,dT$ frei; man gewinnt somit die Wärmemenge $+ c\,dT$, um die Masseneinheit von dem flüssigen Zustand bei T in den festen i $T - dT$ zu bringen. In denselben Zustand kann der Stoff jedoch noch auf em zweiten Wege übergeführt werden: er wird als Flüssigkeit von T auf $- dT$ abgekühlt (unterkühlt) die freiwerdende Wärmemenge ist $c'dT$, und nun rd er bei $T - dT$ erstarren lassen, wobei seine Wärmemenge L', die Schmelzme bei $T - dT$, in Freiheit gesetzt wird.

Da die auf beiden Wegen durch die Volumänderung gegen den äusseren ck geleistete (sehr kleine) Arbeit gleich ist und sich deshalb heraushebt, so sen die auf beiden Wegen erhaltenen Wärmemengen gleich sein, also:

$$L + c\,dT = L' + c'\,dT$$

er

$$\frac{L - L'}{dT} = c' - c = \frac{dL}{dT}.$$

Da in allen bekannten Fällen $c' > c$, die Wärmecapacität der Flüssigkeit össer ist, als die des festen Körpers, so muss die Schmelzwärme gleichzeitig it der Temperatur wachsen resp. abnehmen.

---

[1]) Pettersson, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 151.

[2]) van t'Hoff, Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887.

[3]) Eykman, Zeitschr. f. physikal. Chemie 3, pag. 203; 4, pag. 497. 1889.

Eine weiter von PERSON[1]) aufgestellte Formel, nach der die Schmelz aller Stoffe bei etwa 160° verschwindet:

$$(160 + T)(c' - c) = L$$

hat sich als unhaltbar erwiesen, wenngleich sie nach PERSON für Wasser, Phc Schwefel, Natriumnitrat und Kaliumnitrat wenigstens annähernd genügt.

PETTERSSON hat, wie oben angegeben, die Temperaturvariation für V und Phosphor experimentell bestimmt; seine Resultate sind für

Wasser		Phosphor	
T	L	T	L
273—2·8°	77·85 cal[2])	273+27·8°	4·74 cal.
273—4·995°	76·75 „	273+28·3°	4·69 „
273—6·5°	76·00 „	273+30·1°	4·74 „
		273+35·4°	4·97 „
		273+35·9°	4·86 „
		273+38·0°	5·08 „
		273+40·5°	4·97 „

Aus den Unregelmässigkeiten im Gange der Zahlen für Phosphor sp die Versuchsfehler, doch ist die Zunahme mit der Temperatur deutlich den Zahlen für Wasser ergiebt sich

$$\frac{dL}{dT} = 0·50,$$

aus PERSON's[3]) Versuchen in vorzüglicher Uebereinstimmung:

$$c' - c = 0·498.$$

Der Werth $c' - c$ des Wassers scheint der grösste beobachtete zu sein klein ist derjenige für Quecksilber, nämlich ca 0·001.

Dieselben Stoffe bilden auch die Extreme für die Werthe der Schmelzw die mit besonderer Genauigkeit für Wasser von PERSON[4]) und BUNSEN[5]) be worden ist. Sie ergab sich in fast absoluter Uebereinstimmung zu 80·02 80·025 cal. für 1 *gr*. Diejenige für 1 *gr* Quecksilber fand PERSON[6]) zu 2· Weitere Schmelzwärmen finden sich in cal. in folgender Tabelle, unter 1 *gr*, unter ML für ein Grammmolekulargewicht (molekulare Schmelzw gültig für den Schmelzpunkt der Substanzen:

	L	ML		L
Blei	5·8	1200	Phosphor	4·74
Brom	16·2	1295	Platin	27·2
Cadmium	13·7	1435	Schwefel	9.4
Gallium	19·1	1335	Silber	28·1
Gusseisen	ca. 30	ca. 1700	Wismut	12·4
Jod	11·7	1480	Zink	28·1
Natrium	7·6	175	Zinn	12·4
Palladium	36	3840		

1) PERSON, Ann. chim. phys. 21, pag. 312. 1847.

2) cal. bedeutet hier, wie weiterhin, die Wärmemenge, die 1 *gr* Wasser von 0° au erwärmt.

3) PERSON, loc. cit.

4) PERSON, Ann. chim. phys. 30, pag. 73. 1850.

5) BUNSEN, POGG. Ann. 141, pag. 31. 1870.

6) PERSON, POGG. Ann. 73, pag. 469. 1848.

	L	ML		L	ML
orcalcium ($CaCl_2 + 6aq$) .	40·7	8900	Chloralhydrat	33·2	5480
wefelsäure (H_2SO_4) . .	24·08	2360	Essigsäure . . , ...	46·4	2780
liumnitrat (KNO_3) . . .	48·9	4950	Glycerin	42·5	3910
triumnitrat ($NaNO_3$) . .	64·9	5510	Naphtalin	35·6	4560
triumphosphat			Nitrobenzol	22·3	2740
($Na_2HPO_4 + 12aq$ . .	66·8	23900	Paraffin	35·1	—
triumthiosulfat			Phenol	24·9	2340
($Na_2S_2O_3 + 5aq$) . . .	37·6	9320	Spermaceti	37	—
neisensäure	58·5	2700	p-Toluidin	39	4175
nzol	30·2	2350			

Eine grössere Anzahl von Legirungen sind von SPRING[1]) und MAZOTTO[2]) af ihre Schmelzwärmen untersucht worden, namentlich solche von Blei, Zinn, Wismuth und Zink. Die Schmelzwärmen der ersten beiden variiren mit der usammensetzung von 5·5—17·0 cal.

Die Zahlen obiger Tabelle entstammen Untersuchungen von PERSON, BERTHE-OT, REGNAULT, RUDBERG (nach der Abkühlungsmethode), PETTERSSON (z. Thl. ach der oben angeführten Ueberkaltungsmethode) u. A.

Eine Anzahl weiterer Schmelzwärmen werden im folgenden bei Behandlung er VAN T'HOFF'schen Theorie des Gefrierens von Lösungen aufgeführt werden.

Aenderung des Schmelzpunktes mit dem Druck.

Da der Uebergang fester und flüssiger Körper ineinander unter Volum-nderung erfolgt, so lässt sich mit Hilfe der Thermodynamik eine Abhängigkeit er Uebergangstemperatur (des Schmelzpunkts) vom äusseren Druck folgender-maassen ableiten:

Nach HELMHOLTZ's Fassung des zweiten Hauptsatzes ist die mit einem Vor-gang verbundene Abnahme der freien Energie vermindert um die der Gesammt-energie gleich der Aenderung der freien Energie mit der Temperatur multiplicirt mit der absoluten Temperatur, bei welcher der Vorgang erfolgt.

Sei p der Druck, unter dem die Schmelzung erfolgt, das specifische Volum les dem Schmelzprocess unterworfenen Körpers im festen Zustande V_{sol}, im flüssigen V_{liq}, so ist beim Schmelzen die Abnahme der freien Energie, die gegen den äusseren Druck durch die Volumänderung geleistete Arbeit,

$$p(V_{liq} - V_{sol}).$$

Die Abnahme der Gesammtenergie ist gleich der geleisteten äusseren Arbeit, vermindert um die zugeführte Wärmemenge, die Schmelzwärme, also

$$p(V_{liq} - V_{sol}) - L.$$

Die Anwendung des HELMHOLTZ'schen Satzes ergiebt also

$$p\,(V_{liq} - V_{sol}) - [p\,(V_{liq} - V_{sol}) - L] = T\frac{\partial}{\partial T}[p\,(V_{liq} - V_{sol})]$$

oder

$$L = T\frac{\partial p}{\partial T}(V_{liq} - V_{sol})$$

daraus wird

$$\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{T}{L}\,(V_{liq} - V_{sol}).$$

Diese Beziehung wurde aus der Analogie des Schmelzens fester Körper mit dem Verdampfen flüssiger 1849 von JAMES THOMSON abgeleitet.

---

[1]) SPRING, Bull. de Bruxelles (3) 11, pag. 355. 1886.

[2]) MAZOTTO, Mem. d. R. Ist. Lombard. 16, pag. 1. 1891.

Sie ergiebt, dass der Schmelzpunkt mit dem Drucke steigt, wenn das s fische Volum des geschmolzenen Körpers grösser ist, als dass des festen gegen mit steigendem Drucke sinkt im entgegengesetzten Falle, wie z. B Wasser.

Für dieses berechnete J. THOMSON, dass der Schmelzpunkt bei D steigerung um 1 Atm. um 0·0075° sinken müsse. Die experimentelle Pr führte WILLIAM THOMSON[1]) aus und fand für

8·1 Atm.	0·059°	statt	0·061°
16·8 Atm.	0·129°	statt	0·126°

mit Hilfe eines OERSTED'schen Piezometers und eines Aetherthermometers, d Angaben etwa $\frac{1}{140}$° betrugen.



(Ph. 581.)

Im nebenstehendem einfachen Glasapparat besti BUNSEN 1857 für Walrat und Paraffin $\frac{\partial T}{\partial p}$. Der umgebo geschlossene Schenkel *A* des durchweg sehr starkwandigen rohres enthält die zu untersuchende Substanz, abgeschl durch Quecksilber, welches den weiteren Behälter *B* au und den ebenfalls geschlossenen Schenkel *C*, in dem sich befindet, abschliesst. Das Volum der Luft dient als M meter. Der Schenkel *A* wird in ein Flüssigkeitsbad geta welches bis zum Schmelzen der in *A* befindlichen Substa wärmt wird. Bei tieferem Einsenken des Apparates in da wird ein grösserer Theil des Quecksilbers erwärmt und gedehnt. Der Druck im Innern steigt und die geschmo Substanz erstarrt wieder, wenn ihr specifisches Volum in Form geringer ist, als in flüssiger. Durch weiteres Erwä des Bades findet man den dem nunmehrigen Druck entsprechenden Sch punkt etc.

BUNSEN fand so für

Walrat	Druck:	1	29	96	141	156
	Schmelzpunkt:	47·7°	48·3°	49·7°	50·5°	50·9°
Paraffin	Druck:	1	85	100		
	Schmelzpunkt:	46·3°	48·9°	49·9°.		

Analog sind die Ergebnisse einer Untersuchung von HOPKINS[2]), der Substanzen in einem Cylinder durch einen Stempel unter Druck setzte den Moment der Verflüssigung durch das Herabsinken einer eisernen Kugel statirte. Er fand die Schmelztemperaturen für

bei	1	519	792 Atm.
Walrat	51°	60°	80·2°
Wachs	64·5°	74·5°	80·2°
Schwefel	107°	135·2°	140·5°
Stearin	72·5°	73·6°	79·2°

Die Gefrierpunktserhöhung des Wassers durch Druckverminderung um 1 constatirte GOSSENS[3]) mittelst Thermoelements und fand 0·0066° statt 0·007

[1]) W. THOMSON, POGG. Ann. 81, pag. 163. 1850, aus Phil. Mag. 37, pag. 123.
[2]) HOPKINS, Athenaeum 1854, pag. 1207; DINGLER's Polyt. Journ. 134, pag. 314.
[3]) GOSSENS, Arch. Néerl. 20, pag. 449. 1886.

BATTELLI[1]) bestimmte für einige organische Stoffe die Schmelzwärmen, sowie ie Volumänderungen beim Schmelzen, aus denen er einerseits nach der HOMSON'schen Formel die Variation des Schmelzpunkts mit dem Druck beechnete, während er andererseits dieselbe experimentell für 8 und 12 Atmopären Druck direkt bestimmte.

Von seinen Ergebnissen seien folgende mitgetheilt:

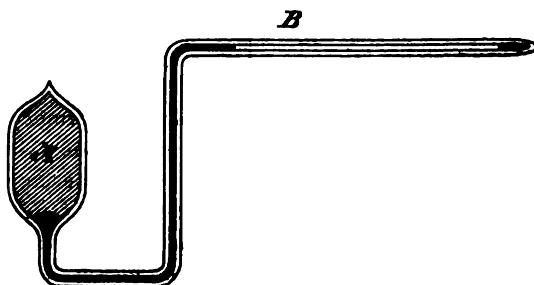
	$V_{liq} - V_{sol}$	ΔT_8		ΔT_{12}	
		beob.	ber.	beob.	ber.
aphtalin	0·146	0·282°	0·286°	0·423°	0·405°
itronaphtalin	0·078	0·180°	0·196°	0·300°	0·294°
-Toluidin	0·066	0·100°	0·102°	0·140°	0·153°
iphenylamin	0·062	0·180°	0·185°	0·260°	0·277°
aphtylamin	0·041	0·105°	0·130°	0·180°	0·195°

Bei einer Anzahl nicht einheitlicher Stoffe, wie Paraffin, Walrath und einigen egirungen ist die Uebereinstimmung weniger gut.

AMAGAT[2]) ging bis zu Drucken von fast 1200 Atm. und erreichte so sehr edeutende Temperaturänderungen des Schmelzpunkts:

etrachlormethan	Druck:	1	210	620	900	1160	Atm.
	Schmelzpunkt:	−30°	−19·5°	0°	+10°	+19·5°	„
enzol	Druck:	1	ca. 700				
	Schmelzpunkt:	+5·4°	+22°.				

DE VISSER[3]) schlug im Wesentlichen BUNSEN's Methode ein, indem er nicht ie zu einem bestimmten Druck gehörige Schmelztemperatur, sondern den zu iner bestimmten Temperatur gehörigen Druck maass, was r in eleganter Weise mit Hilfe eines »Manokryometers« bewerkstelligte. Sein Versuchsobject war Essigsäure.



(Ph. 582.)

Der einfache, nebenstehend bgebildete Apparat, der im rincip mit dem BUNSEN'schen bereinstimmt, unterscheidet ich dadurch von jenem, dass ie Druckänderungen im Inern wesentlich durch die Volumänderung beim Schmelzen oder Erstarren er eingeschlossenen Substanz hervorgerufen werden und demgemäss in dem erhältnissmässig grossen Volum des Behälters *A* ziemlich viel von derselben teils festem, teils flüssigem Zustande untergebracht ist. Je nach der Temeratur des umgebenden Bades wird sich derjenige Druck im Innern herellen, bei dem feste und flüssige Phase im Gleichgewicht stehen, indem die olumänderungen der Substanz in *A* durch das absperrende Quecksilber auf das uftvolum übertragen wird, welches in dem am Ende geschlossenen Schenkel es Capillarrohres *B* sich befindet und den Gleichgewichtsdruck ausübt.

1) BATELLI, Atti del R. Ist. Ven. (3), pag. 3. 1886.
2) AMAGAT, Compt. rend. 105, pag. 165. 1887.
3) DE VISSER, Dissertation Utrecht 1892; ref. Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 767.

Aus der Schmelzwärme und der Volumänderung $V_{liq} - V_{sol} = 0{\cdot}0001595$ Liter berechnet sich $\frac{dT}{\partial p} = 0{\cdot}0242°$, während DE VISSER's Beobachtung hierfür ergiebt 0·02435°.

Neuerdings untersuchte DAMIEN[1]) die Abhängigkeit des Schmelzpunkts einiger organischer Körper vom Drucke und fand, dass sich die Schmelztemperatur T gut aus der Interpolationsformel

$$T = T_0 + a(p - 1) - b(p - 1)^2$$

berechnen lässt, worin T_0 der Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck ist, die Coëfficienten a und b für folgende Stoffe folgende Werthe besitzen:

	a	b		a	b
Walrat . . .	0·022034	$0{\cdot}0_4166$	Nitronaphtalin .	0·021056	$0{\cdot}0_4610$
Paraffin . . .	0·029776	$0{\cdot}0_4523$	p-Toluidin . .	0·014215	$0{\cdot}0_4490$
Wachs . . .	0·020523	$0{\cdot}0_4130$	Diphenylamin .	0·024156	$0{\cdot}0_4850$
Naphtalin . .	0·035840	$0{\cdot}0_4155$	Naphtylamin . .	0·017012	$0{\cdot}0_31030$

Da das quadratische Glied stets negativ ist, so muss, wenn die Formel weit genug gilt, der Schmelzpunkt T für einen gewissen Druck ein Maximum erreichen und bei weiterer Drucksteigerung wieder sinken. Bei Naphtylamin hat sich wegen der Kleinheit von a und der Grösse von b diese Consequenz bei erreichbaren Drucken realisiren lassen, wie die folgende Tabelle lehrt:

p	T		p	T	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
1	49·75	49·75	143	50·012	50·083
62	50·487	50·404	166	49·834	49·752
81	50·543	50·451	173	49·646	49·629
93	50·329	50·443			

Auf Grund der THOMSON'schen Formel muss also Naphtylamin bei gewöhnlichen Drucken unter Volumzunahme schmelzen, bei Drucken um 80 Atm. ohne Volumänderung und bei noch höheren unter Volumverminderung, wo es demnach zu den pag. 612 aufgeführten Körpern, wie Wasser, gehört.

Das Phänomen der Regelation des Eises beruht auf dem Umstand, dass Eis durch Erhöhung des Druckes flüssig wird und beim Vermindern desselben wieder erstarrt. Es wird in einfachster Weise demonstrirt, indem man ein Stück Eis mit einer Drahtschlinge umgiebt, die durch ein Gewicht beschwert ist. Der so von dem Draht ausgeübte Druck schmilzt das unter ihm befindliche Eis, welches als Wasser dem Draht den Durchtritt gestattet und über denselben tretend vom Druck befreit wieder friert, so dass schliesslich der Draht das Eisstück durchgeschnitten hat, dies jedoch oberhalb des Drahts wieder zusammengefroren ist.

Durch Pressen in starre Formen kann man analog Eisstücken jede beliebige Gestalt ertheilen.

Das leichte Gleiten der Schlittschuhe ist ebenfalls der Schmelzung des Eises durch den Druck beizumessen.

Die Gletscherbildung in den Bergen und des Inlandeises in den Polarländern erklärt sich analog so, dass von den sich aufhäufenden Schneemassen allmählich

---

1) DAMIEN, Compt. rend. 112, pag. 785. 1891.

durch den Druck der oberen Schneeschichten Schmelzung erfolgt. Das Schmelzwasser bedingt dann erstens das »Fliessen« der Gletscher und zweitens das Kompaktwerden der Schneemassen (Verwandlung in »Eis«), indem es zu Stellen niederen Druckes empordringt und dort wieder fest wird.

Einen historisch interessanten qualitativen Nachweis für die Verflüssigung des Eises unter genügend hohen Drucken selbst bei Temperaturen von ca. — 20° hat MOUSSON[1]) erbracht. Er verschloss die Bohrung eines prismatischen Stahlstückes auf einer Seite mit einer Schraube, füllte die Bohrung mit ausgekochtem Wasser und senkte in dieses einen Kupferstift, der auf die als Boden dienende Verschlusssraube herabsank und während einer kalten Nacht in das untere Ende des massiven Eiscylinders einfror, zu dem das Wasser erstarrte. Nun wurde das obere Ende des in einer Kältemischung von etwa — 20° befindlichen Stahlcylinders durch eine Ueberwurfschraube verschlossen, durch die ein Stahlstempel mittelst Schraube in das Innere des Cylinders eingepresst wurde und so einen Druck von etwa 13000 Atm. nach MOUSSON's Schätzung hervorbrachte.

Das Einpressen des Stahlstempels geschah nun in umgekehrter Lage des Apparats, so dass bei einer Verflüssigung des Eises der oben eingefrorene Kupferstift auf den Druckstempel herabsinken musste. In der That trat beim Oeffnen der Druckschraube, während der Apparat noch umgekehrt in der Kältemischung sich befand, zuerst der Kupferstift und dann ein Eiscylinder hervor.

Physikalische Gemische.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen einfachen Körpern, deren Bestandtheile durch chemische Kräfte verbunden sind, stehen die physikalischen und die mechanischen Gemische. Jene sind auf physikalischem Wege von einander trennbar, diese einfach mechanisch ohne Aufwand von Energie. In mechanischen Gemischen bestehen danach die Componenten völlig unabhängig von einander und jede von ihnen verhält sich in Betreff ihres Schmelzpunkts genau wie bei Abwesenheit der anderen. In den physikalischen Gemischen dagegen findet eine gegenseitige Beeinflussung der Componenten statt, die naturgemäss eine Function der Mengenverhältnisse ist. Ein einheitlicher Körper ist dann der Specialfall, dass in einem physikalischen Gemisch eine Componente, in unendlicher Menge gegenüber den anderen zugegen ist.

In Betreff des Schmelzens und Erstarrens physikalischer Gemische (Lösungen, Legirungen, Amalgame) ist der theoretisch, wie experimentell völlig durchgearbeitete Fall der, dass die eine Componente im grossen Ueberschuss vorhanden ist und sich beim Erstarren allein ausscheidet[2]); es sind dies die sogen. verdünnten Lösungen.

Kühlt man eine verdünnte Lösung ab, so beginnt bei einer gewissen Temperatur, der Gefriertemperatur, festes Lösungsmittel sich auszuscheiden, oder, um dem Phänomen der Unterkühlung Rechnung zu tragen, bei einer bestimmten Temperatur wird die Lösung mit einem dazu gebrachten Stück Eis (= festes Lösungsmittel) im Gleichgewicht sein, derart, dass sich dieses weder vergrössert noch verkleinert. Die Lösung ist bei dieser (Gefrier-) Temperatur mit Eis ge-

[1]) MOUSSON, POGG. Ann., pag. 105. 1858.

[2]) Dass sich aus Lösungen in der That das reine feste Lösungsmittel allein ausscheidet, ist experimentell von RÜDORFF durch Analyse des aus wässrigen Salzlösungen ausgefrorenen Eises, von FRITZSCHE durch die Farblosigkeit des aus gefärbten Lösungen ausfrierenden Eises nachgewiesen worden, und wird vor allem durch die allgemeine Anwendbarkeit der weiterhin unter dieser Voraussetzung abgeleiteten Gesetze erhärtet.

sättigt; bei tieferer Temperatur würde sie unterkühlt, gleichsam übersättigt an Eis sein, denn das Zubringen von Eis würde die Ausscheidung von weiterem Lösungsmittel als Eis veranlassen. Bei höherer Temperatur würde sich soviel zugebrachtes Eis lösen, bis die Lösung bei dieser Temperatur an Eis gesättigt wäre, d. h. sie würde sich durch Schmelzen zugebrachten Eises so weit verdünnen, bis diese Temperatur zur Gefriertemperatur würde.

Die Gefriertemperatur einer Lösung liegt nun stets tiefer als die des Lösungsmittels in reinem Zustande, und zwar ist diese Temperaturdifferenz, die Gefrierpunktserniedrigung, proportional der Menge des gelösten Stoffes, wie BLAGDEN[1]) bereits erkannte und RÜDORFF[2]) nochmals entdeckte. Aus den Zahlen des letzteren stammen die folgenden Beispiele. *M* ist die Gewichtsmenge Salz auf 100 *gr* Wasser, *t* die Depression des Gefrierpunkts:

KCl			$NaNO_3$			K_2CO_3		
M	*t*	*t*/*M*	*M*	*t*	*t*/*M*	*M*	*t*	*t*/*M*
1	0·45°	0·450	1	0·4°	0·400	1·41	0·45°	0·319°
2	0·9°	0·450	2	0·75°	0·375	3·06	0·95°	0·310°
4	1·8°	0·450	4	1·5°	0·391	5·29	1·7°	0·321°
6	2·65°	0·442	6	2·35°	0·362	7·715	2·45°	0·318°
8	3·55°	0·443	8	2·9°	0·360	12·20	3·9°	0·319°
10	4·4°	0·440	10	3·6°	0·363	14·86	4·7°	0·316°
12	5·35°	0·446	12	4·35°	0·350			
			14	4·9°	0·355			
			16	5·65°	0·353			

Die Constanz des Quotienten *t*/*M* ist ein Maass für die Proportionalität von *t* und *M*. Bei manchen Salzen fand sich eine Zunahme des fraglichen Quotienten; wenn jedoch das Salz als verbunden mit Wasser in Rechnung gesetzt wird, ergab sich wiederum Constanz. Als Beispiel folge:

$CaCl_2$			$CaCl_2 + 6H_2O$		
M	*t*	*t*/*M*	*M*	*t*	*t*/*M*
1	0·4°	0·400	1 99	0·4°	0·201
2	0·9°	0·450	4·02	0·9°	0·223
4	1·85°	0·462	8·21	1·85°	0·225
6	2·85°	0·476	12·57	2·85°	0·226
8	3·9°	0·487	17·20	3·9°	0·226
10	4·9°	0·490	21·80	4·9°	0·224
14	7·4°	0·528	31·89	7·4°	0·232
18	10·0°	0·555	43·05	10·0°	0 231

Weiterhin wies DE COPPET nach, dass die RÜDORFF'schen Beobachtungen betreffend die Hydratisirung von Salzen nicht einwurfsfrei seien, indem namentlich der Gang der Gefrierpunkte nicht auf eine sprungweise Aenderung des Hydratisirungsgrades schliessen lasse, wie RÜDORFF z. B. bei Chlornatrium zu finden glaubte, welches von 0 bis — 9° als NaCl, bei tieferen Temperaturen als $NaCl + 2H_2O$ gelöst sein sollte.

Das wichtigste Ergebniss von DE COPPET's Arbeiten war jedoch die Erkenntniss, dass die Gefrierpunktserniedrigungen äquimolekularer Mengen analoger

[1]) BLAGDEN, Phil. Trans. 78, pag. 277. 1788.

[2]) RÜDORFF, POGG. Ann. 114, pag. 63. 1861; 116, pag. 55. 1862; 145, pag. 599. 1871.

ahezu gleiche sind. Einige seiner Zahlen folgen und bedeuten die von amm-Molekel des Salzes auf 100 *gr* Wasser hervorgebrachte (»molekulare«) unktserniedrigung:

KCl	33·6	$BaCl_2$, 15 aq	43·4
KBr	34·8	$SrCl_2$, 15 aq	41·6
KJ	35·2	$CaCl_2$, 15 aq	43·2
NH_4Cl	34·8	$CuCl_2$, 15 aq	44·5
		$MnCl_2$, 15 aq	47·2
KNO_3	27·0		
$NaNO_3$	26·4	$FeSO_4$, 7 aq	15·3
		$ZnSO_4$, 7 aq	15·8
		$MgSO_4$, 7 aq	18·0
		$CuSO_4$, 5 aq	17·5

OULT[1]) erweiterte die Forschung dahin, dass er die durch organische ıervorgebrachten Gefrierpunktserniedrigungen studirte und als Lösungs- ausser Wasser noch eine Anzahl weiterer verwandte. Er konnte DE s Resultat dahin verallgemeinern, dass für jedes einzelne Lösungsmittel lekulare Erniedrigung der verschiedensten gelösten Stoffe nahe constant e Werthe dieser Constanten für 1 Grammmolekel gelöst in 100 *gr* smittel sind für

ser	37° resp. 18·5°	Benzol	49°
isensäure . .	28°	Nitrobenzol	70·5°
gsäure . . .	39°	Aethylenbromid . .	117°

s diesen Zahlen glaubte RAOULT weiter schliessen zu dürfen, da sie dem argewicht der Lösungsmittel etwa umgekehrt proportional sind, dass Iolekel irgend eines zusammengesetzten Stoffes, in 100 Molekeln einer eit gelöst, deren Erstarrungspunkt um eine nahezu constante Grösse, erniedrigt«. Man müsste jedoch dazu das Molekulargewicht des Wassers 1½fach so gross, wie üblich, annehmen.

ch spätere Untersuchungen an einer grösseren Zahl Lösungsmittel, wie durch enntniss der theoretischen Grundlagen dieser empirischen Gesetzmässig- st diese letzte Folgerung RAOULT's[2]) als nicht zutreffend erwiesen worden.

die Constanz der Molekularerniedrigung verschiedener gelöster Stoffe in Lösungsmittel folgen einige von RAOULT's Daten, die über 200 Substanzen n. Zur Beurtheilung der Grösse der Schwankungen um die Constanz Extreme der Abweichungen unter den folgenden Zahlen mit aufgeführt.

Lösungen in Wasser.

Methylalkohol . .	17·3	Ameisensäure . .	19·3
Glycerin	17·1	Oxalsäure	22·9
Rohrzucker . .	18·5	Weinsäure . . .	19·5
Phenol	15·5	Aether	16·6
Chloralhydrat . .	18·9	Anilin	15·3
Arsensäure . . .	42·6	Salpetersäure . .	35·8
Phosphorsäure . .	42·9	Chlornatrium . .	35·1
Kali	35·3	Chlorammonium .	34·8
Cyankalium . . .	32·2	Chlorkalium . . .	33·6

[1]) DE COPPET, Ann. chim. phys. (4) 23, pag. 366. 1871; 25, pag. 502. 1872; 26, pag. 98. 1872.
[2]) RAOULT, Compt. rend. 94, pag. 1517; 95, pag. 188 u. 1030. 1882; Ann. chim. 28, pag. 137. (1883); ibid. (6) 2, pag. 66. (1884).

Lösungen in Ameisensäure.

Benzol	29·4	Aceton	27·8
Chloroform . . .	26·5	Kaliumformiat . .	28·9
Aether	28·2	Arsenchlorür . . .	26·6

Lösungen in Essigsäure.

Benzoësäure . . .	43·0	Tetrachlormethan .	38·9
Wasser	33·0	Jodmethyl	38·8
Nitrobenzol . . .	41·0	Naphtalin	39·2
Methylalkohol . .	35·7	Methylsalicylat . .	39·1
Pikrinsäure . . .	39·8	Senföl	38·2

Lösungen in Benzol.

Narcotin	52·1	Schwefelkohlenstoff	49·7
Anilin	46·3	Aethylenchlorid . .	48·6
Aldehyd	48·7	Aether	49·7
Chloral	50·3	Aethylformiat . .	49·3
Naphtalin	50·0	Essigsäurechlorid .	47·0

Lösungen in Nitrobenzol.

Aether	67·4	Zinnchlorür . . .	71·4
Naphtalin	73·6	Aceton	69·2
Schwefelkohlenstoff	70·2	Benzaldehyd . . .	70·3
Benzol	70·6	Terpentinöl . . .	69·8

Lösungen in Aethylenbromid.

Schwefelkohlenstoff	117	Chloroform . . .	118
Benzol	119	Arsenchlorür . .	118

Bei einer Anzahl Stoffe, namentlich in Benzol-, Nitrobenzol- und Aethy bromid-Lösung ergaben sich die Gefrierpunktserniedrigungen nur etwa hall grosse als nach ihrem üblichen Molekulargewicht der Fall sein sollte. Die scheinung erklärt sich in der Annahme von Doppelmolekeln für dieselben wird in einigen Fällen dadurch erhärtet, dass dieselben Stoffe auch in F ihrer Dampfdichte als polymerisirt anzusprechen sind.

Ausnahmen im entgegengesetzten Sinne bilden die wässrigen Lösungen Elektrolyte, also die Salze, Säuren und Basen, die durchweg bedeutend zu gr Depressionen liefern. Diese Körper sind nach der 1887 von ARRHENIUS[1]) gestellten und seitdem in vielseitigster Weise bestätigten[2]) Dissociationsthe bei bestimmter Concentration als bis zu einem bestimmten Teil in ihre Ic zerfallen anzusehen, d. h. in diejenigen Bestandteile ihrer Molekeln, die ı HITTORF[3]) unabhängig von einander den Transport der Elektricität durch Elektrolyten vermitteln.

Die theoretische Deutung dieser empirisch gefundenen Gesetzmässigke enthält die VAN T' HOFF'sche Theorie der Lösungen. Nach dieser gehorc alle Stoffe in verdünnten Lösungen den Gasgesetzen (von BOYLE, GAY-LU und AVOGADRO), wenn man an Stelle des Gasdrucks den osmotischen Druc (s. Artikel »Osmotischer Druck«) setzt.

---

1) ARRHENIUS, Zeitchr. phys. Chem. 9, pag. 631. 1887.

2) ARRHENIUS, ibid., 2, pag. 491. 1888.

3) s. Artikel »Electrolyse«.

Denke man sich nun eine grosse Menge einer Lösung, die auf je n gelöste ekeln N des Lösungsmittels erhält, bei der Gefriertemperatur T des reinen ıngsmittels, so kann man folgenden umkehrbaren Kreisprocess betrachten.

1) Die Lösung wird von T auf ihre Gefriertemperatur $T - \Delta$ abgekühlt.

2) Bei der Temperatur $T - \Delta$ wird aus ihr so viel Lösungsmittel ausgefroren, auf ein Molekel gelösten Stoffes kommt, also $\frac{N}{n}$ Molekeln; die dabei freilende Wärmemenge ist also $\frac{N}{n}\lambda$, wenn λ die molekulare Schmelzwärme des ıngsmittels bezeichnet.

3) Eis und festes Lösungsmittel wird getrennt und so auf T erwärmt.

4) Bei T wird das Lösungsmitteleis geschmolzen, wobei wiederum die Wärmege $\frac{N}{n}\lambda$ gebunden wird.

5) Die $\frac{N}{n}$ Molekeln des nunmehr flüssigen Lösungsmittels lässt man durch halbdurchlässige Wand (die nur für das Lösungsmittel, nicht für den gen Stoff durchdringlich ist) der übrigen Lösung wieder hinzu diffundiren. ɜi leistet der osmotische Druck π der Lösung Arbeit über das Volumen v $\frac{N}{n}$ flüssigen Lösungsmittelmolekeln, also πv.

Nun verhält sich nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die bei n umkehrbaren Kreisprocess gewinnbare Arbeit zur gesammten betheiligten nemenge, wie der Temperaturunterschied zur absoluten Temperatur des anges, also hier die Arbeit πv zur Gesammtwärme $\frac{N}{n}\lambda$, wie Δ zu T.

$$\frac{\pi v}{\frac{N}{n}\lambda} = \frac{\Delta}{T}; \quad \text{also} \quad \Delta = \frac{n}{N}\frac{T\pi v}{\lambda}.$$

Da nach den Gasgesetzen $\pi v = RT$, wo $R = 2$ cal, wenn v das Volum Grammmolekel des gelösten Stoffes in der Lösung bedeutet, also mit dem m v der $\frac{N}{n}$ Lösungsmittelmolekeln für den vorausgesetzten Fall sehr verıter Lösung identisch ist, so wird die Gefrierpunktserniedrigung

$$\Delta = \frac{n}{N}\cdot\frac{2T^2}{\lambda};$$

für 1 Molekel des Stoffes auf 100 gr des Lösungsmittels $= \frac{100}{M}$ Molekeln = Molekulargewicht des Lösungsmittels)

$$\Delta = \frac{M}{100}\cdot\frac{2T^2}{ML} = \frac{0{\cdot}02\,T}{L},$$

ı $\lambda = LM$, also L die Schmelzwärme für 1 gr Lösungsmittel bedeutet. Die chbarkeit der Formeln zur Molekulargewichtsbestimmung durch Vergleich durch eine bestimmte Menge gelösten Stoffes hervorgebrachten Depression der Molekulardepression Δ leuchtet unmittelbar ein.

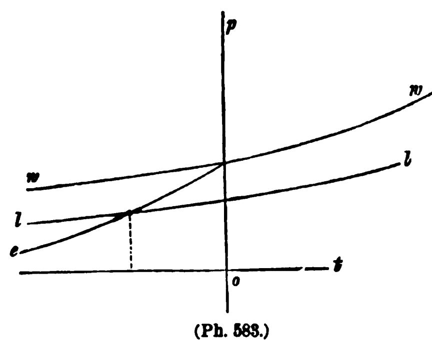
Inwieweit die Erfahrung diese Formeln VAN T'HOFF's bestätigt, zeigt folgende ɜlle, welche für die als Lösungsmittel betrachteten Substanzen einerseits nolekulare Gefrierpunktserniedrigung Δ bringt, wie sie bei Zusatz von einer kel gelösten Stoffes zu 100 gr des Lösungsmittels beobachtet, andererwie sie nach obiger Formel aus der absoluten Schmelztemperatur T und

der beobachteten Schmelzwärme L_{beob} **berechnet** ist; endlich zum Vergleich mit letzterer die aus Δ berechnete L_{ber}.

	Δ	$\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$	$T - 273°$	L beob.	L ber.
Wasser	18·5	18·5	0°	80	80
Stickstoffdioxyd	41	43—37	—10°	32—37	34
Ameisensäure	27·7	28·4	8·5°	55·6	57·2
Essigsäure	39	38·8	16·6°	43·2	43·1
Laurinsäure	44	45·2	43·4°	43·7	44·9
Aethylenbromid	118	119	7·9°	13	13·4
Benzol	49	51	5·4°	30	31·6
Diphenyl	82	84	70·2°	28·5	29·4
Naphtalin	71	69·4	80°	35·5	35·7
Phenol	74	76	39°	25	26·1
Thymol	88	85	48·2°	27·5	27·9
Urethan	50	50	48·7°	40·8	41
Azobenzol	82	83	69·1°	29·2	29·4
Nitrobenzol	70·7	69·5	5·3°	22·3	21·8
p-Toluidin	52	49	42·5°	39	38·6
Diphenylamin	88	98·6	50·2°	21·3	24·4
Naphtylamin	78	102·5	47·1°	19·7	26·4

Die zu Grunde liegenden Bestimmungen von Δ, L (und T) stammen von RAOULT, BECKMANN[1]), EYKMAN[2]), RAMSAY[3]) und BATTELLI. Letzterer hat L für Diphenylamin und Naphtylamin an offenbar unreinen Präparaten bestimmt, da die Schmelzpunkte der reinen Körper je ca. 4° höher liegen; daher rührt wohl auch die Discrepanz von Δ und $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$.

Die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung steht mit der der Dampfdruckverminderung (s. Art. »Dämpfe«) in ursächlichem Zusammenhang, wie GULDBERG[4]) nachgewiesen hat Bei der Gefriertemperatur einer Lösung muss nämlich der Dampfdruck des Lösungsmittels über der Flüssigkeit gleich dem über dem festen Lösungsmittel sein, da beide bei dieser Temperatur im Gleichgewicht mit einander sind. Seien die Abscissen eines Coordinatensystems Temperaturen, die Ordinaten Dampfdrucke und demnach ww die Druckcurve des reinen Lösungsmittels, ll die der Lösung, e die des festen Lösungsmittels, die wie KIRCHHOFF gezeigt hat, beim Gefrierpunkt mit einem Knick an die des flüssigen sich anschliesst, so ist der Punkt gleichen Dampfdruckes für Eis und Lösung der Schnittpunkt von e und l und der Gefrierpunkt die Abscisse dieses Punktes.



(Ph. 583.)

1) BECKMANN, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 715.
2) EYKMAN, ibid. 3, pag. 113 u. 203; 4, pag. 497.
3) RAMSAY, ibid. 5, pag. 222.
4) GULDBERG, Compt. rend. 70, pag. 1349. 1870.

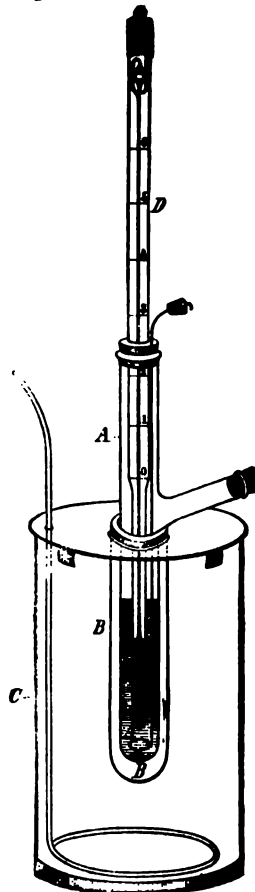
Nach der mechanischen Wärmetheorie besteht zwischen der Verdampfungsne S_1 einer Flüssigkeit, ihrem Dampfdruck P und dem specifischen Volumen res Dampfes nach CLAPEYRON-CLAUSIUS die Gleichung

$$\frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} v \quad \text{oder} \quad \frac{S_1}{T} = \frac{dP}{dT} \cdot \frac{RT}{P} \quad \text{oder} \quad \frac{S_1}{RT^2} = \frac{dlnP}{dT},$$

n v aus der Gasgleichung ersetzt wird.

Analog gilt für einen festen Körper (Lösungsmitteleis) zwischen seiner Verpfungswärme S_2 und seinem Dampfdruck die Beziehung

$$\frac{S_2}{RT^2} = \frac{dlnp}{dT}.$$



(Ph. 584.)

Nun ist die Differenz $S_2 - S_1$ der Verdampfungsmen von festem und flüssigem Lösungsmittel gleich Schmelzwärme L, man erhält also durch Subion obiger Gleichungen:

$$\frac{S_2 - S_1}{RT^2} = \frac{L}{RT^2} = \frac{dln\frac{p}{P}}{dT}$$

, da $\frac{L}{RT^2}$ als reciproker Werth der molekularen ierpunktsdepression constant ist, so muss dT proional $dln\frac{p}{P}$ sein, oder da die Gefrierpunktserniemg der Concentration des gelösten Stoffes proonal ist, so ist es auch $ln\frac{p}{P}$, worin p, der Dampfk des Lösungsmitteleises, nach obiger Figur gleich; der Dampfdruck der Lösung ist. Entwickelt man $= ln\left(1 - \frac{P-p}{P}\right)$ in eine Reihe und vernachgt die höheren Glieder, so kann man $ln\frac{p}{P}$ ersetzen h $\frac{P-p}{P}$, die »relative Dampfdruckerniedrigung«, nach dem BABO-WÜLLNER'schen Gesetze ebenfalls Concentration proportional ist.

Zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen mit r Genauigkeit von ca. $\frac{1}{100}$° dient der nebenstehend bildete BECKMANN'sche Apparat.

In dem mit einem seitlichen Stutzen versehenen weiten Probirrohr A wird h einen Korken das Thermometer D befestigt. Zur Abkühlung der zu rsuchenden Flüssigkeit auf den Gefrierpunkt wird A in den Luftmantel B esetzt, der sich in dem mit der Kältemischung gefüllten Gefäss C befindet. in A sich abkühlende Flüssigkeit wird durch einen Rührer in steter Beng gehalten. Durch den Stutzen kann man der Flüssigkeit gewogene gen zu lösender Substanz hinzufügen. Die Capillare des Thermometers gt in ein abwärts gebogenes, z. Thl. mit Quecksilber gefülltes Reservoir, en Inhalt man zu grösserem oder kleinerem Theile mit dem Quecksilber Thermometerkugel und -capillare in Communikation setzen kann, um dah das nur etwa 6° (in $\frac{1}{100}$° getheilt) umfassende Thermometer für ver:dene Temperaturen einstellen zu können.

Dass die für Lösungen gültigen Gefrierpunktsgesetze auch für die Met legirungen zutreffen, ist zunächst qualitativ darin bestätigt zu sehen, dass Metalle durch Zusatz anderer ihren Schmelzpunkt erniedrigen. Die Anwend der Blei-Zinnlegirungen als Löthmaterial beruht darauf. Bekannt sind fer folgende Legirungen:

nach	NEWTON	ROSE	LICHTENBERG	WOOD
Wismut	8	2	5	4 Gew.-Theile
Blei	5	1	3	2 „ „
Zinn	3	1	2	1 „ „
Cadmium	—	—	—	1 „ „
Schmelzpunkt . .	94·5°	93·75°	91·6°	60·5°

Eine Legirung von 8 Thln. Kalium und 5 Thln. Natrium ist oberhalb + 6° e dem Quecksilber gleichende Flüssigkeit, während Kalium bei 62·1° und Natrium 97·6° schmilzt. Ebenfalls hierher gehört, dass Stahl, also Eisen, welches Koh stoff gelöst enthält, niedriger schmilzt als reines Eisen. Das RAOULT-VAN T'HOFF's Gesetz hat TAMMANN[1]), für Amalgame, also das Lösungsmittel Quecksil HEYCOCK und NEVILLE[2]) für Natrium- und Zinnlösungen nachgewiesen, wenigst insoweit verschiedene Metalle annähernd gleiche Molekularerniedrigung geb Die Uebereinstimmung dieser mit dem nach VAN T'HOFF zu berechnen theoretischen Werth, wie er sich aus Schmelztemperatur und Schmelzwärme giebt, ist für Hg genügend, für Na gut, wenn man die gelösten Metallmolek als aus 4 At. bestehend annimmt, für Sn nur ungefähr, wie folgende Tab lehrt:

Quecksilberlösungen $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L} = 388.$

	Δ
Kalium	560—312
Natrium	460—385
Thallium	460—320
Zink	436—336

Natriumlösungen $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L} = 360$

	Δ
Gold	112—103
Thallium . . .	109— 98
Quecksilber . . .	104—101
Cadmium . . .	90— 73
Kalium	89— 77
Indium	87— 77

Zinnlösungen $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L} = 408$

	Δ		Δ
Nickel	347	Blei	326
Silber	346	Zinn	311
Gold	346	Cadmium	287
Kupfer	343	Quecksilber	282
Thallium	337	Wismuth	283
Natrium	335	Calcium	283
Palladium	328	Indium	219
Magnesium	326	Aluminium	148

Die Δ-Werthe der Tabelle beziehen sich sämmtlich auf 1 Atomgewic (in Gramm) gelöst in 100 Gramm des lösenden Metalls; die annähernde Ueb einstimmung mit der Molekular-Erniedrigung $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$ bei Hg- und Sn-Lösung

[1]) TAMMANN, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 441. 1889.

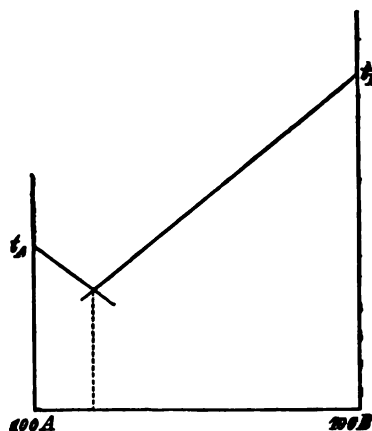
[2]) HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. Chem. Soc. 1889, pag. 666; 1890, pag. 376.

demnach darauf, dass bei den Metallen im Allgemeinen die Molekel nur ein nthält; die geringeren Depressionen für Jn und Al in Sn-Lösung lassen für eiden Metalle die Neigung zur Bildung von komplexen Molekeln (Jn_2 und cennen. In Natriumlösung müssten die Metallmolekeln vieratomig sein, wenn n theoretischen Werthe $\frac{0{\cdot}02\,T^2}{L}$ zu Grunde liegende Schmelzwärme L des s richtig ist (von TAMMANN zu 7·6 cal »vorläufig« bestimmt). Für grössere trationen der gelösten Stoffe verlieren die obigen einfachen Gesetze der punktserniedrigungen ihre strenge Gültigkeit, die Abweichungen wachsen r Concentration und scheinen sich analog der VAN DER WAALS'schen verdichteter Gase behandeln zu lassen[1]), doch sind die Verhältnisse icht ausgiebig klargelegt.

Allgemeinen ergiebt die Theorie also für das Erstarren von Gemischen, r Erstarrungspunkt jedes Körpers durch Auflösen irgend eines anderen gt wird. Als Lösungsmittel gilt somit derjenige Bestandtheil des Ge-, der sich in fester Form abscheidet.

nkt man sich nun verschiedene Gemische zweier Körper von varirender ıensetzung, so ist zunächst klar, dass einem dieser Gemische ein niedrigster unkt zukommt, welcher jedenfalls auch niedriger liegen muss, als der der niedriger erstarrenden Componente; denn dieser wird ja durch Zu-r anderen und zwar in erster Annäherung proportional ihrer Menge N) noch herabgedrückt.

n kann sich diesem Punkte von zwei Seiten nähern; einerseits indem m Körper A successive wachsende Menge des Körpers B zusetzt: die so te erreichbare Temperatur ist die Gefriertemperatur der gesättigten Lösung in A, d. h. diejenige, bei der sowohl öste Körper B in fester Form, wie die hase des Lösungsmittels A mit der im Gleichgewicht steht. Dieser Punkt andererseits identisch mit dem von B ch Zusatz von A erreichbaren, da er dieselbe Gleichgewichtsbedingung cha-irt ist.



(Ph. 585.)

n kann diese Temperatur ermitteln (in Annäherung, da das VAN T'HOFF'sche nur für verdünnte Lösungen streng gilt), anwendung der Formel (pag. 623)

$$\Delta = \frac{n}{N}\,\frac{2\,T^2}{\lambda},$$

man ein Coordinatensystem benutzt, Ordinaten Temperaturen, die Abcissen larprocente darstellen. Die gesuchte Minimalgefriertemperatur dieses aus-neten Gemisches von A und B findet sich dann annähernd als die Ordi-s Durchschnittspunktes der beiden Geraden, die von den Ordinaten der n Schmelzpunkte t_A und t_B der reinen Körper aus unter Neigungswinkeln die Abscisse) ausgehen, deren resp. Tangenten $\frac{0{\cdot}02\,t_A^2}{\lambda_A}$ und $\frac{0{\cdot}02\,t_B^2}{\lambda_B}$ Die Abscisse desselben Punktes ergiebt die Zusammensetzung dieses Ge-

[1]) Vergl. BREDIG, Zeitschr. phys. Chem. 4, pag. 444. — NOYES, ib. 5, pag. 53. — EWAN, ag. 409. — ABEGG, ib. 15, pag. 209.

misches, das bei ungleichen Schmelzpunkten der Componenten im Allgemeinen reicher an der niedriger schmelzenden sein wird, etwa gleiche Werthe der Molekular-erniedrigung vorausgesetzt. Solche Gemische heissen mit GUTHRIE[1]), der sie zuerst untersuchte, »eutektische«. Er stellte sie so her, dass er ein Gemisch beliebiger Zusammensetzung erstarren liess und den festen Antheil so lange beseitigte, bis der flüssige Rest bei constanter Temperatur erstarrte. Einen Specialfall solcher eutektischen Gemische bilden die schon früher von demselben Forscher behandelten[2]) »Kryohydrate«, d. h. die wässrigen Salzlösungen derjenigen Concentration, die bei constanter Temperatur als ganzes gefrieren, also bei dieser Gefriertemperatur an Salz gesättigt sind, sodass sie bei Wärmeentziehung Eis und gleichzeitig Salz ausscheiden müssen. Da diese Gefriertemperaturen die niedrigsten sind, die man mit Eis und dem betreffenden Salz erzielen kann, so haben sie als Kältemischungen besonderes Interesse.

Die Theorie der Kältemischungen ergiebt sich aus folgenden Betrachtungen: Bringt man festes Salz und schmelzendes Eis bei 0° in Berührung, so bildet sich zunächst mit dem Schmelzwasser eine an Salz gesättigte Salzlösung; mit dieser ist nun das Eis nicht mehr im Gleichgewicht, da ja ihr Gefrierpunkt tiefer als der des Wassers liegt. Es wird sich also das Eis in der Salzlösung auflösen (verflüssigen, schmelzen). Da nun hierzu pro Gramm Eis 80 cal., also eine sehr grosse Wärmemenge verbraucht wird, so wird die Temperatur so lange sinken, bis eben kein Eis mehr sich auflöst. Ist dafür gesorgt, dass während des Eisschmelzens so viel festes Salz zugegen ist, dass das Schmelzwasser stets an Salz gesättigt bleibt, so gelangt man offenbar schliesslich zu dem Punkt, wo die flüssige Phase sowohl mit Salz wie mit Eis im Gleichgewicht steht, und somit auch zu der »kryohydratischen Temperatur«.

Man kann natürlich auch analog wie zu den eutektischen Gemischen nach GUTHRIE zu den Kryohydraten gelangen, indem man aus einer Salzlösung beliebiger Concentration so lange Eis ausfriert und entfernt, bis die sich so an Salz concentrirende Lösung schliesslich an diesem gesättigt ist, so dass bei weiterer Wärmeentziehung sowohl Eis wie Salz ausgeschieden wird.

Die Zusammensetzung und kryohydratische Temperatur einiger Körper ist:

	Procent Salz	kryohydrat. Temperat.		Procent Salz	kryohydrat. Temperat.
Calciumoxyd . . .	0·14	— 0·15°	Bariumchlorid . .	21·8	— 7·8°
Kaliumchlorat . .	2·9	— 0·5°	Rohrzucker . . .	51·4	— 8·5°
Oxalsäure	5·2 (+ 2 aq)	— 0·5°	Kaliumchlorid . .		—11·4°
Kaliumbichromat .	5·3	— 0·7°	Kaliumbromid . .		—13°
Natriumsulfat . .	4·6	— 0·7°	Salmiak	19·6	—15°
Bariumnitrat . . .	5·2	— 0·8°	Ammoniumsulfat .		—17°
Kaliumsulfat . . .	8·5	— 1·2°	Strontiumchlorid .		—17°
Kupfersulfat . . .	16·9	— 2°	Natriumnitrat . .		—17·5°
Natriumcarbonat .	20·1 (+10 aq)	— 2°	Natriumacetat . .	23·3	—18°
Eisenvitriol . . .	14·5	— 2°	Natriumchlorid . .	26·6	—23°
Bleinitrat	26·2	— 2·5°	Kaliumjodid . . .		—23°
Kaliumnitrat . . .	11·2	— 2·7°	Kaliumacetat . . .		ca. —25°
Strontiumnitrat . .	26·0	— 6°	Natriumjodid . . .		—30°
Magnesiumsulfat .	21·9	— 6°	Calciumchlorid . .		ca. —40°
Zinksulfat	30·8	— 7°			

[1]) GUTHRIE, Phil. Mag. (5) 17, pag. 462. 1884.

[2]) GUTHRIE, Phil. Mag. (4) 49, pag. 1. 1875; (5) 1, pag. 49, u. 2, pag. 211. 1876.

Gemische fester Salze verhalten sich in Betreff des Schmelzens ganz analog; charakteristisch ist folgende Beobachtungsreihe von SCHAFFGOTSCH[1]) an Gemischen von Kali- und Natronsalpeter, die rein bei resp. 338° und 313° schmelzen: *A* sind die Gewichtsprocente KNO_3 im Gemisch (also 100 — *A* diejenigen $NaNO_3$), *t* sind die Schmelzpunkte:

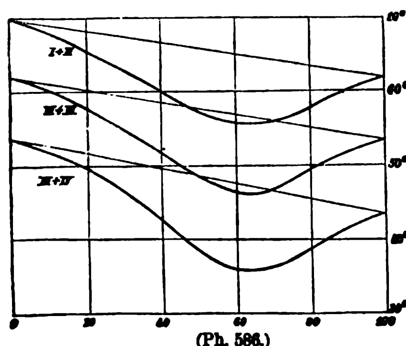
A	0	10	20	30	40	50	54·3	60	70	80	90	100
t	313°	298°	281°	262°	244°	229°	226°	230°	250°	280°	311°	338°

Die eutektische Mischung liegt also bei *A* = 54·3 und 226°.

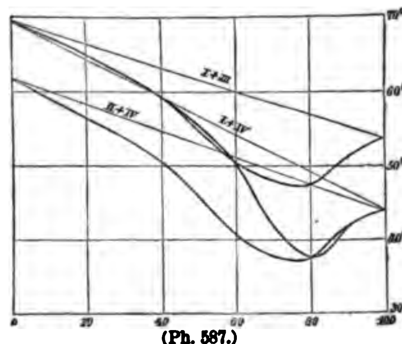
Eine Reihe weiterer eutektischer Salzgemische und ihre Schmelzpunkte sind nach GUTHRIE:

Kaliumnitrat	96·24 %	+	Kaliumchromat	3·76 %	295°
„	74·64 %	+	Calciumnitrat	25·36 %	251°
„	74·19 %	+	Strontiumnitrat	25·81 %	258°
„	70·47 %	+	Bariumnitrat	29·53 %	278°
„	53·14 %	+	Bleinitrat	46·86 %	207°
„	97·64 %	+	Kaliumsulfat	2·36 %	300°
„	67·10 %	+	Natriumnitrat	32·90 %	215°
Natriumnitrat	57·16 %	+	Bleinitrat	42·84 %	268°

Der Gang der Schmelzpunkte von Gemischen zweier Fettsäuren schliesst sich, wie eine Arbeit von HEINTZ[2]) erweist, ebenfalls eng den theoretisch voraus-zusehenden Verhältnissen an, wie die beiden folgenden Curvendiagramme illustriren; es bedeutet darin I Stearinsäure, II Palmitinsäure, III Myristinsäure, IV



(Ph. 586.)



(Ph. 587.)

Laurostearinsäure. Die Abscissenwerthe sind die Procente der zweitgenannten Säure im Gemisch, die Ordinaten sind die Schmelztemperaturen. Die gerade Linie, welche die Schmelzpunkte der beiden Componenten verbindet, würde den nach der Mischungsregel berechneten Gang der Schmelzpunkte wiedergeben, welcher sonach, wie die Theorie verlangt, nicht realisirt ist.

Dass die Lösungsgesetze auch auf Metalllegirungen Anwendung finden, ist oben an Hg-, Sn- und Na-Legirungen bereits gezeigt worden. Ebenso haben sich auch Legirungen mit niedrigstem Schmelzpunkt, eutektische Legirungen, ergeben. GUTHRIE führt als solche an:

Wismuth	46·1 %,	Zinn	53·9 %	133°
„	55·6 %,	Blei	44·4 %	122·7°
„	59·2 %,	Cadmium	40·8 %	144°
„	92·9 %,	Zink	7·1 %	248°
„	100· %,			269·2°.

1) SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 102, pag. 293. 1857.

2) HEINTZ, POGG. Ann. 92, pag. 588. 1854.

Ein Beispiel einer eutektischen Legirung von mehr als zwei Compc bildet das bei 60° schmelzende WOOD'sche Metall (s. pag. 626). Eine eutektischer Mischungen (Kryohydrate) von mehreren Salzen und Eis si GUTHRIE und MAZOTTO[1]) dargestellt worden.

Von RUDBERG[2]) wurde schon 1830 das Erstarren von Metallgemisch dirt und das Auftreten sogen. »mehrfacher Erstarrungspunkte« beot Wird nämlich ein geschmolzenes Gemisch, z. B. von Blei und Zinn, erkal lassen, so tritt im Allgemeinen folgender Gang der Temperaturabnahme ei anfangs rasche Sinken wird von einem bestimmten, von der Zusammen der Legirung abhängigen Punkt plötzlich stark verlangsamt (erster Ersta punkt), es beginnt sich feste Substanz auszuscheiden, deren freiwerdende S wärme den Temperaturabfall verzögert. Das Erstarren schreitet nun fort, unter weiterer Abkühlung, dann bei der constanten Temperatur des » Erstarrungspunktes«, der von der Zusammensetzung der ursprünglichen L unabhängig ist und von RUDBERG für

Blei-Zinn	bei	187°
Zinn-Wismuth	„	143°
Zinn-Zink	„	204°
Wismuth-Blei	„	120°.

gefunden wurde. An der Hand der Fig. 585 (pag. 627) lässt sich dies Ve leicht erklären. Der erste (mit den Mengenverhältnissen der Componenten Legirung veränderliche) Erstarrungspunkt ist der Gefrierpunkt einer Lösu Metall in Metall, wobei das zuerst erstarrende als Lösungsmittel zu betrach welches dies ist, hängt nach pag. 627 von dem Mengenverhältniss ab, ebens davon der Beginn des Erstarrens ab (nach dem BLAGDEN'schen Gesetz, pa Der zweite constante Erstarrungspunkt stellt die »kryohydratische« Tem dar, diejenige, bei welcher der noch flüssige Rest durch das Ausscheiden starrenden Metalls soweit an dem andern Metall concentrirt (gesättigt) ist bei weiterer Wärmeentziehung auch dieses sich ausscheidet Das bei Temperatur noch flüssige und erstarrende Gemisch ist das eutektische, v ursprünglichen Zusammensetzung der Legirung unabhängige.

Entsprechend mannigfaltigere, aber analog erklärbare Erscheinungen ternäre Gemische, die nach RUDBERG zwei bewegliche und einen stati Erstarrungspunkt haben. Auch können Wärmetönungen in Folge der Un lung einer festen Modifikation eines Metalles in eine allotrope während c starrens in Gemischen weitere Complikationen bedingen.

Ausser RUDBERG sind namentlich noch die Untersuchungen von E. MANN[3]) an der ROSE'schen, LIPOWITZ'schen und anderen Wismuth-Blei-Legi hierher gehörig. Die Anwendung der Lösungsgesetze zur Auffassung Phänomene scheint von TAMMANN[4]) und von OSTWALD[5]) herzurühren.

Analoge Beobachtungen doppelter Erstarrungspunkte an nichtmetall Gemischen, nämlich binären aus Naphtalin, Paraffin, Spermaceti, Steari Nitronaphtalin sind von PALAZZO und BATELLI[6]) gemacht worden.

---

[1]) MAZOTTO, Rend. d. R. Ist. Lomb. (2) 23. 1890; WIED. Beibl. 15, pag. 323. 1

[2]) RUDBERG, POGG. Ann. 18, pag. 240. 1830.

[3]) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 3, pag. 237. 1878; 20, pag. 228. 1883.

[4]) TAMMANN, Zeitschr. phys. Chem. 3, pag. 442.

[5]) OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie. 2. Aufl., Bd. I, pag. 1023 ff.

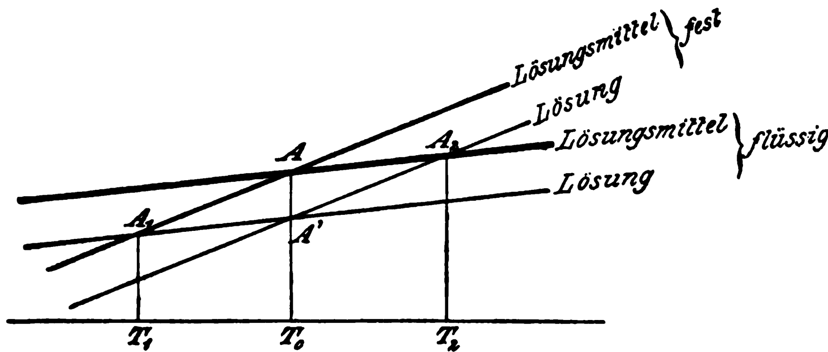
[6]) PALAZZO und BATTELLI, Atti Acc. Torino 19. 1884; nach WIED. Beibl. 8, pag

Die techniche Methode des PATTINSON'schen Bleientsilberungsprocesses lässt sich, wie GUTHRIE bemerkt, einfach nach den oben entwickelten Gesichtspunkten erklären. Beim Erstarren eines sehr bleireichen Gemisches von Blei und Silber muss sich nämlich so lange das als Lösungsmittel fungirende Blei rein abscheiden, bis die nachbleibende Flüssigkeit so arm an Blei geworden ist, dass sie in ihrer Zusammensetzung der eutektischen Legirung entspricht.

Es kommt verhältnissmässig selten vor, dass aus einem physikalischen Gemisch (Lösung) bei Abkühlung nicht, wie in den bisher betrachteten Fällen, die als Lösungsmittel zu betrachtende Componente allein in reinem Zustande erstarrt. Solche Fälle sind jedoch auch constatirt worden. Die sich ausscheidende feste Phase stellt dann gewissermaassen ihrerseits ebenfalls ein physikalisches Gemisch, eine sogen. »feste Lösung« vor, welches mit der flüssigen Phase im Gleichgewicht steht.

Die Gleichgewichtstemperatur wird natürlich in solchen Fällen von der Concentration des gelösten Stoffes einerseits in der flüssigen, andererseits in der festen Lösung abhängen.

Es ist ersichtlich[1]), dass bei gleicher Concentration in beiden Phasen eine Gefrierpunktserniedrigung nicht stattfinden wird; denn dann ist beim Ausfrieren



(Ph. 588.)

der festen Phase keine Arbeit gegen den osmotischen Druck der flüssigen zu leisten, weil ja der osmotische Druck des gelösten Stoffes in der festen Phase gleich dem in der flüssigen verbleibt.

Würde die Concentration des Gelösten in der festen Phase grösser als in der flüssigen sein, so müsste statt einer Gefrierpunktserniedrigung sogar eine Gefrierpunktserhöhung stattfinden und ist die Concentration in der festen Phase zwar kleiner als in der flüssigen, jedoch nicht gleich Null, so wird eine Gefrierpunktserniedrigung im Vergleich zum reinen Lösungsmittel eintreten, jedoch wird diese geringer sein, als die den RAOULT-VAN T'HOFF'schen Gesetzen entsprechende.

Dasselbe geht aus dem obenstehenden Diagramm Fig. 588 (Ordinaten Dampfdrucke, Abscissen Temperaturen) der Dampfdruckcurven für festes und flüssiges Lösungsmittel und Lösung hervor. Da Eis und Lösung nur bei gleichem Dampfdruck im Gleichgewicht nebeneinander existiren können, der Dampfdruck aber sowohl des flüssigen, wie des festen Lösungsmittels durch gelöstes erniedrigt wird, so wird der Punkt gleichen Dampfdrucks, der für das (reine)

---

[1]) Wenn der Dampfdruck fester Körper durch Gelöstes nach denselben Gesetzen wie der flüssiger erniedrigt wird.

Lösungsmittel bei A liegt und zur Temperatur T_0 gehört, für das Gleich zwischen flüssiger Lösung und festem, reinem Lösungsmittel A_1 werden der niedrigeren Temperatur T_1 gehören (gewöhnlicher Fall). Der gewichtspunkt für feste Lösung und flüssiges Lösungsmittel ist dagegen gehört zu der höheren Temperatur T_2. Wie der Gleichgewichtspunkt anschaulicht, können schliesslich auch feste und flüssige Lösung bei de Temperatur T_0 im Gleichgewicht stehen, wie festes und flüssiges Lösung Dass für feste Lösungen dieselben Gesetze wie für flüssige gelten, ist v T'HOFF[1]) wahrscheinlich gemacht worden. Beispiele solcher fester, aus fl sich ausscheidenden Lösungen liefern namentlich Lösungen von organisc ihrer chemischen Natur sich nahestehenden Körpern, wie Benzol-Th Phenol-Kresol, Naphtol-Naphtalin u. A.[2]).

Die bisher behandelten Uebergänge des festen in den flüssigen Ag zustand sind sämmtlich Folgen von Temperaturänderungen. Es können solche Uebergänge auch bei constanter Temperatur erfolgen, nämlich Vermittlung eines anderen Körpers, gewöhnlich einer Flüssigkeit. Sol der Verflüssigung fester Körper nennt man einen »Lösungsvorgang« vermittelnde Flüssigkeit »die lösende«, das Produkt heisst »Lösung« u hört seiner Natur nach zu den oben besprochenen physikalischen Gemis

Ob und in wie weit ein solcher Vorgang bei Berührung eines festen mit einer Flüssigkeit erfolgt, hängt von der Natur beider Stoffe ab, der L keit des festen Stoffes in der betr. Flüssigkeit.

Die Möglichkeit, dass zwei feste Körper sich ohne Temperature verflüssigen, ist natürlich vor allem an die Bedingung geknüpft, dass da kalische Gemisch, welches das Resultat dieses Vorgangs werden würde, betrachteten Temperatur flüssig ist, einen tiefer liegenden Gefrierpunkt Beispiele eines solchen scheinbar spontanen Ueberganges eines mecha in ein physikalisches Gemenge sind in der That beobachtet worden und offenbar ihre Erklärung darin, dass ebenso wie gasförmige und flüssige, feste Körper die Fähigkeit besitzen, in einander zu diffundiren. Eine findet diese Auffassung darin, dass solche Vorgänge bei höherer Tem leichter als bei niederer erfolgen, entsprechend einer Erhöhung der Dif geschwindigkeit. Ist durch genügend fortgeschrittene Diffusion das physi Gemisch, wenn auch nur stellenweise, entstanden, so nimmt es den de peratur entsprechenden Aggregatzustand an. Begreiflich ist innige Be der heterogenen Oberflächen zum Eintritt der Diffusion Vorbedingung.

So gelang es HALLOCK[3]), aus den pulverisirten Componenten der Woo Legirung (pag. 626) durch schwachen Druck bei 100° die flüssige Legi erhalten, obwohl alle Componenten einzeln erst über 200° schmelzen. konnte SPRING[4]) ein Gemisch von Natriumacetat und Kaliumnitrat in v Stunden bei 100° verflüssigen, während der Schmelzpunkt der beiden ge Salze oberhalb 300° liegt. Auch das Schmelzen festen Eises und Salzes rührung mit einander bei Temperaturen unter 0° gehört hierher.

Der Lösungsvorgang steht in vollkommener Parallele mit der Schn auch insofern leicht schmelzende Körper im Allgemeinen leicht und i

1) VAN T'HOFF, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 322. 1890.
2) Vergl. VAN BIJLERT, Zeitschr. phys. Chem. 8, pag. 343. 1891.
3) HALLOCK, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 378. 1888.
4) SPRING, Zeitschr. phys. Chem. 2, pag. 536. 1888.

lüssigkeiten löslich sind. Andererseits besteht ein natürlicher Zusammenhang zwischen Lösung und Verdampfung, da ja der gelöste Stoff in der Lösung sich wie ein Gas verhält. Dem Dampfdruck eines sich verflüchtigenden Körpers entspricht hier genau ein »Lösungsdruck«, der ebenso wie jener für eine gewisse Temperatur constant, für verschiedene Temperaturen mehr oder weniger veränderlich ist. Der Lösungsdruck ist das Bestreben des festen Körpers, in der flüssigen Phase eine maximale Concentration zu erreichen, den Sättigungszustand, in welchem also der feste Stoff mit seiner Lösung im Gleichgewicht ist. Der osmotische Druck des festen Körpers in dieser gesättigten Lösung ist also mit dem Lösungsdruck identisch.

Analog weiter den übersättigten Dämpfen, wie den überkalteten (überschmolzenen) Flüssigkeiten, giebt es übersättigte Lösungen, deren Concentration grösser ist, als dem Gleichgewichtszustande entspricht. Sie wird, wie ie Ueberkaltung, durch Hinzubringen der festen Phase aufgehoben oder am ustandekommen verhindert. Bemerkenswerth ist jedoch, dass dies Aufheben der Uebersättigung durch die feste Phase hier in manchen Fällen mit grosser ngsamkeit erfolgt, wie bei Weinstein, bei Eisenchlorid ($FeCl_3 + 6\,aq$)[1] u. a., die Erreichung des Gleichgewichts Tage beanspruchen kann.

Wasserhaltige Salze neigen im Allgemeinen mehr zur Uebersättigung, als sserfrei krystallisirende. Salze, die leicht in grossen Krystallen zu erhalten d, verdanken diese Eigenschaft wesentlich der besonderen Fähigkeit, übertigte Lösungen zu bilden, indem sich in einer übersättigten Lösung solcher feste Phase wesentlich nur da abscheiden wird, wo sich ihr durch einen ystall Anlass dazu bietet, während an den Gegenden, wo noch kein Krystall befindet, die Uebersättigung bestehen bleibt und die Diffusion des Salzes h den Stellen bewirkt, wo durch Anwesenheit von Krystallen keine Uebersigung mehr vorhanden ist.

Leicht bilden übersättigte Lösungen Glaubersalz, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, Natriumsulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, Alaun, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, Magnesiumsulfat, $SO_4 + 7H_2O$, u. a., sehr schwer z. B. Kaliumnitrat, KNO_3, und Salmiak, I_4Cl.

Was die Abhängigkeit der Löslichkeit von der chemischen Natur rifft, so sind in Bezug auf Elektrolyte allgemeine Regeln nicht vorhanden. lifferente, also vor allem organische Stoffe, lösen sich gewöhnlich in einem sungsmittel um so leichter und reichlicher, je näher es ihnen in chemischer sicht steht. Speciell für die Löslichkeit in Wasser scheint einerseits das rhandensein von OH-Gruppen, andererseits die Anzahl Kohlenstoffatome in r Molekel bestimmend zu sein. Mit ersterer nimmt sie zu, mit letzterer ab: H_6, Benzol ist kaum, $C_6H_5(OH)$, Phenol etwas, $C_6H_4(OH)_2$, Hydrochinon t, und $C_6H_3(OH)_3$, Pyrogallussäure sehr reichlich löslich, andererseits ist ethyl- und Aethylalkohol, auch noch Propylalkohol in allen Verhältnissen mit asser mischbar; nicht mehr Butylalkohol, doch noch löslich; kaum löslich nylalkohol; praktisch unlöslich Hexylalkohol, etc.

Der Uebergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmel, mit Volumänderung verbunden, doch liegen die Verhältnisse hier deslb complicirter, weil nicht nur der gelöste, sondern auch der lösende Stoff dieser Volumänderung theilnimmt und bis jetzt die Constatirung des auf jeden n beiden entfallenden Antheils daran nicht gelungen ist. Die gesammte Volum-

[1] ROOZEBOOM, Zeitschr. phys. Chem. 10, pag. 479. 1892.

änderung beider zusammen ist auch ferner noch von dem Mengenverhält gelöster und lösender Substanz, also von der Concentration des gelösten St abhängig.

Von KOLHRAUSCH[1]) und HALLWACHS sind die wässrigen Lösungen ei Körper mit grosser Genauigkeit untersucht worden.

Die folgende Tabelle enthält ihre Resultate, nämlich die Volume Aequivalent-Gewichts der folgenden Stoffe unter Φ in fester Form (ungelöst), $v = \frac{1}{2}$, 1, 10, 100, ∞ ihr Volum in Lösung bei 18°, die das Aequivalent-Ge in $\frac{1}{2}$, 1, etc. Litern Wasser gelöst enthält, berechnet unter der formalen Annah dass die Volumänderung beim Lösen lediglich den gelösten Körper betrifft

	Zucker	Natrium-chlorid	Natrium-carbonat	Magnesi-umsulfat	Zinksulfat	Phosphor-säure	Weinsäure
$\Phi =$	215	27	21	23	23	52	43
$v = \frac{1}{2}$	215·9	19·8	+ 3·8	+ 4·4	+ 3·7	47·7	42·1
1	211·5	18·0	+ 0·1	+ 1·7	+ 0·9	46·6	41·6
10	209·8	16·6	— 2·8	— 1·2	— 2·6	44·0	40·8
100	209·5	16·2	— 3·4	— 2·9	— 4·6	39·8	39·3
∞	209	16·5	— 3·0	— 6·0	— 9·0	32	33

Die Volumverschiedenheit in festem und gelöstem Zustand bedingt seits eine Abhängigkeit der Löslichkeit der Körper vom Druck, fern dieser das Volum der Lösung beeinflusst. Diese Abhängigkeit, die de Schmelzpunkts vom Druck völlig entspricht, ist von SORBY[3]) untersucht wo Er findet, dass, wenn die Auflösung eines Salzes mit Contraction, wie mei verbunden ist, die Löslichkeit durch den Druck wächst; ist dagegen die scheidung aus der Lösung mit Contraction des Salzes verbunden, so wird durch erhöhten Druck Vorschub geleistet, die Löslichkeit nimmt also dan zunehmendem Drucke ab.

Aus SORBY's Daten ist folgende Tabelle zusammengestellt:

a bedeutet den Ueberschuss des specifischen Volums des Salzes in Form über das in gelöstem Zustande in Procenten des ersteren.

p den Druck in Atmosphären.

Δl die procentische Zunahme der Löslichkeit (ursprünglich gelöstes = bei dem Druck *p*.

$\frac{\Delta l}{\Delta p}$ die danach zu berechnende Zunahme für eine Atmosphäre.

	a	*p*	Δl	$\frac{\Delta l}{\Delta p}$
Chlorammonium . .	< 0	164	— 1·045	— 0·00638
Chlornatrium . . .	13·57	97	0·407	0·00419
Kupfersulfat . . .	4·83	60	1·910	0·03183
Ferridcyankalium .	2·51	86	0·288	0·00335
Kaliumsulfat . . .	31·21	63	1·840	0·02914
Ferrocyankalium . .	8·90	66	1·640	0·02845

[1]) KOHLRAUSCH u. HALLWACHS, Gött. Nachr. 350—357. 1893; WIED. Ann. 53, p

[2]) Dass diese Annahme der Wirklichkeit nicht entspricht, geht schon aus den ne Werthen einiger Körper hervor.

[3]) SORBY, Proc. Roy. Soc. 12, pag. 538. 1863.

angenommen, aber noch nicht anderweitig geprüft, dass die Zunahme
ıkeit der des Drucks proportional sei. Von BRAUN[1]) ist mittels eines
sses folgende Formel, die strenge Gültigkeit beansprucht, abgeleitet

$$\varepsilon = T\eta \frac{\nu\varphi}{\lambda - p\nu\varphi}.$$

eutet die Zunahme der Löslichkeit durch die des Drucks um Eins,
:h die der Temperatur um Eins, φ ist das Volum der Masseneinheit
rpers, $\nu\varphi$ die Volumänderung dieser Masseneinheit beim Uebergang
stand gesättigter Lösung, λ ist die Lösungswärme des festen Körpers
in der nahezu gesättigten Lösung, wie überhaupt alle Grössen der
bei gesättigter oder annähernd gesättigter Lösung, und zwar in abso-
.sse, zu messen sind.
die absolute Temperatur des Experiments, p der Druck, bei dem alle
emessen sind.
resp. η positiv, so nimmt die Löslichkeit gleichzeitig mit Druck resp.
ır zu, ν ist positiv bei kleinerem Volum des Körpers in der Lösung
er Form.
Eintreffen der SORBY'schen Regel ist also hiernach an die Bedingung
dass der Ausdruck ($\lambda - \nu\varphi \cdot p$) negativ ist, was allerdings meistens der

on BRAUN ausgeführte experimentelle Prüfung und Bestätigung ist nur
r Natur.
Jebergang fester Körper in den gelösten Zustand ist, wie das Schmelzen,
Aenderung der inneren Energie verbunden, die sich als »Lösungs-
äussert und der Schmelzwärme analog ist. Die Lösungswärme kann
ler negativ sein und wird in ersterem Sinne gerechnet, wenn der
ırgang Wärme producirt, der gelöste Körper somit eine geringere
ergie hat als der ungelöste. Der umgekehrte Fall ist die Regel und
dem Befunde, dass feste Körper beim Uebergang in die flüssige Form
ımelzung stets (die latente Schmelz-) Wärme absorbiren.
Lösungswärme ist für einen bestimmten festen Körper abhängig davon,
.ösungsmittel zu seiner Lösung verwandt wird, über eine bestimmte
Menge des Lösungsmittels hinaus wird sie jedoch constant. Dieser
ıstante Werth heisst die Lösungswärme »in viel Wasser[2])« oder »bis
sten Verdünnung« und wird beobachtet, wenn man z. B. 1 *gr* Salz in
Wasser auflöst. Solche Lösungswärmen sind von J. THOMSEN[3]) ge-
orden. Eine andere Grösse ist die Lösungswärme »bis zur Sättigung«,
erhält, wenn man einer bestimmten Menge Wasser so viel Salz zusetzt,
ntstehende Lösung gesättigt ist. Diese Lösungswärme kann man sich
l denken aus einer grossen Zahl sehr kleiner Wärmemengen, die durch
: sehr kleine Salzzusätze zum Wasser erzeugt werden. Offenbar ist die
ı ersten Salzzusatz erhaltene Wärme identisch mit der vorigen Lösungs-
in viel Wasser«. Die Lösungswärme bis zur Sättigung heisst auch die
« Lösungswärme[4]). Theoretisch am wichtigsten ist der letzte Term

---

ıUN, WIED. Ann. 30, pag. 250. 1887; Zeitschr. phys. Chem. 1, pag. 259. 1887.
dere Lösungsmittel als Wasser sind noch nicht untersucht.
THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Bd. III, Leipzig 1883.
rgl. VAN DEVENTER und VAN DE STADT, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 43. 1892, und
g. 649.

derselben, d. h. die Wärmemenge, die der letzte Salzzusatz hervorbringt, [illegible] dem also die Sättigung erreicht wird. Es ist die Lösungswärme des Salzes [illegible] seiner gesättigten Lösung und somit die latente Wärme des Ueberganges [illegible] festen Körper in den Zustand der gesättigten Lösung.

Von diesen drei Arten der Lösungswärme ist nur die »in viel Wasser« de[illegible] Experiment gut zugänglich, die beiden andern gewinnt man durch das Studi[illegible] der Veränderlichkeit der Lösungswärme in wenig Wasser in ihrer Abhängigkei[illegible] von der Wassermenge.

Für sehr wenig lösliche Stoffe werden die drei Arten der Lösungswärm[illegible] identisch.

Die Lösungswärmen der folgenden Salze sind, soweit anderweitige Angab[illegible] fehlen, von THOMSEN bei 18° bestimmt; sie bedeuten die Anzahl Cal. (= 1000 cal[illegible] die von dem der Formel in Grammen entsprechenden Gewicht des Salzes b[illegible] Auflösung in der angegebenen Anzahl Gramm-Molekulargewichte Wasser [illegible] Freiheit gesetzt werden. Die Quantität dieses Wassers ist praktisch als »vi[illegible] Wasser« anzusehen.

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
Jodsäureanhydrid	J_2O_5	—	— 1·79
Jodsäure	HJO_3	200	— 2·17
Ueberjodsäure	H_5JO_6	550	— 1·38
Phosphorsäure	H_3PO_4	120	+ 2·69
Phosphorige Säure	H_3PO_3	120	— 0·13
Unterphosphorige Säure	H_3PO_2	200	— 0·17
Phosphorsäureanhydrid	P_2O_5	550	+ 35·6
Arsensäureanhydrid	As_2O_5	—	+ 6·0
Arsensäure	H_3AsO_4	230	— 0·4
Arsentrioxyd	As_2O_3	—	— 7·55
Selendioxyd	SeO_2	200	— 0·92
Oxalsäure	$C_2O_4H_2$	300	— 2·26
Oxalsäure, krystallisirt	$C_2O_4H_2$, 2 aq	530	— 8·59
Borsäure, krystallisirt	B_2O_3, 3 aq	800	— 10·79
Phosphorpentachlorid	PCl_5	1800	+ 123·44
Antimontrichlorid	$SbCl_3$	—	+ 8·91
Wismuthtrichlorid	$BiCl_3$	—	+ 7·83
Selentetrachlorid	$SeCl_4$	1600	+ 30·37
Tellurtetrachlorid	$TeCl_4$	1200	+ 20·34
Ammoniumchlorid	NH_4Cl	200	— 3·88
Ammoniumbromid	NH_4Br	200	— 4·38
Ammoniumjodid	NH_4J	200	— 3·55
Ammoniumnitrat	NH_4NO_3	200	— 6·32
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	400	— 2·37
Ammoniumbisulfat	NH_4HSO_4	200	— 0·02
Hydroxylaminchlorid	NH_3OHCl	200	— 3·65
Hydroxylaminsulfat	$(NH_3OH)_2SO_4$	660	— 0·96
Triäthylsulfinjodid	$S(C_2H_5)_3J$	267	— 5·75
Weinsäure	$C_4H_6O_6$	400	— 3·60
Citronensäure	$C_6H_8O_7$	600	— 4·10
	$C_6H_8O_7$, 1 aq	400	— 6·43
Aconitsäure	$C_6H_6O_6$	300	— 4·18

ıbstanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
	KCl	200	— 4·44
	KBr	200	— 5·08
	KJ	200	— 5·11
	KCN	175	— 3·01
	KOH	250	+ 13·29
	KNO_3	200	— 8·52
	$KClO_3$	400	— 10·04
	$KBrO_3$	200	— 9·76
	JKO_3	500	— 6·78
	K_2CO_3	400	+ 6·49
e . . .	K_2CO_3, $\frac{1}{2}$ aq	400	+ 4·28
	K_2CO_3, $\frac{3}{2}$ aq	400	— 0·38
	K_2SO_4	400	— 6·38
	$KHSO_4$	200	— 3·80
	$K_2S_2O_6$	500	— 13·01
	$K_2S_3O_6$	500	— 12·46
	$K_2S_4O_6$	500	— 13·15
	$K_2Cr_2O_7$	400	— 16·70
	$K_2Mn_2O_8$	1000	— 20·78
	$K_2C_2O_4$, 1 aq	800	— 7·41
	$KC_2H_3O_2$	200	+ 3·34
	$NaCl$	100	— 1·18
	$NaBr$	200	— 0·19
	$NaBr$, 2 aq	300	— 4·71
	NaJ	200	+ 1·22
	NaJ, 2 aq	300	— 4·01
	$NaOH$	200	+ 9·94
	$NaNO_3$	200	— 5·03
	Na_2CO_3	400	+ 5·64
	Na_2CO_3, 1 aq	400	+ 2·25
	Na_2CO_3, 2 aq	400	+ 0·02
	Na_2CO_3, 10 aq	400	— 16·16
	Na_2SO_4 geschmolzen	400	+ 0·46
	Na_2SO_4 verwittert	400	+ 0·17
	Na_2SO_4, 1 aq	400	— 1·90
salze . . .	Na_2SO_4, 10 aq	400	— 18·76
	$NaHSO_4$	200	+ 1·19
	$Na_2S_2O_6$	400	— 5·37
	$Na_2S_2O_6$, 2 aq	400	— 11·65
	$Na_2S_2O_3$, 5 aq	400	— 11·37
	Na_2HPO_4	400	+ 5·64
	Na_2HPO_4, 2 aq	400	— 0·39
	Na_2HPO_4, 12 aq	400	— 22·83
	$Na_2NH_4PO_4$, 4 aq	800	— 10·75
	$Na_4P_2O_7$	800	+ 11·85
	$Na_4P_2O_7$, 10 aq	800	— 11·67
	$Na_2B_4O_7$, 10 aq	1600	— 25·86
	$NaC_2H_3O_2$, 3 aq	400	— 4·81
	$NaC_2H_3O_2$	200	+ 3·87
	$LiCl$	230	+ 8·44
	$LiNO_3$	100	+ 0·30
lze . . .	Li_2SO_4	200	+ 6·05
	Li_2SO_4, 1 aq	400	+ 3·41

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
Bariumsalze	$BaCl_2$	400	+ 2·07
	$BaCl_2$, 2 aq	400	− 4·93
	$BaBr_2$	400	+ 4·98
	$BaBr_2$, 2 aq	400	− 4·13
	BaJ_2, 7 aq	500	− 6·85
	BaO	—	+ 34·52
	BaO_2H_2	—	+ 12·26
	BaO_2H_2, 8 aq	400	− 15·21
	BaN_2O_6	400	− 9·40
	$BaCl_2O_6$, 1 aq	600	− 11·24
	BaS_2O_6, 2 aq	400	− 6·93
	$BaSO_4$	—	− 5·58
	$Ba(H_2PO_2)_2$, 1 aq	800	+ 0·29
	$Ba(C_2H_5SO_4)_2$, 2 aq	800	− 4·97
	$Ba(C_2H_3O_2)_2$, 3 aq	800	− 1·15
Strontiumsalze	$SrCl_2$	400	− 11·14
	$SrCl_2$, 6 aq	400	− 7·50
	$SrBr_2$	400	+ 16·11
	$SrBr_2$, 6 aq	400	− 7·22
	SrO	—	+ 29·34
	SrO_2H_2	—	+ 11·64
	SrO_2H_2, 8 aq	—	− 14·64
	SrN_2O_6	400	− 4·62
	SrN_2O_6, 4 aq	400	− 12·30
	SrS_2O_6, 4 aq	400	− 9·25
Calciumsalze	$CaCl_2$	300	+ 17·41
	$CaCl_2$, 6 aq	400	− 4·34
	$CaBr_2$	400	+ 24·51
	$CaBr_2$, 6 aq	400	− 1·09
	CaJ_2	400	+ 27·69
	CaO	2500	+ 18·33
	CaO_2H_2	2500	+ 2·79
	CaN_2O_6	400	+ 3·95
	CaN_2O_6, 4 aq	400	− 7·25
	CaS_2O_6, 4 aq	400	− 7·97
	$CaSO_4$	—	+ 4·44
	$CaSO_4$, 2 aq	—	− 0·30
Magnesium	$MgCl_2$	800	+ 35·92
	$MgCl_2$, 6 aq	400	+ 2·95
	MgO_2H_2	—	0
	MgN_2O_9, 6 aq	400	− 4·22
	MgS_2O_9, 6 aq	400	− 2·96
	$MgSO_4$	400	+ 20·28
	$MgSO_4$, 1 aq	400	+ 13·30
	$MgSO_4$, 7 aq	400	− 3·80
	$K_2Mg(SO_4)_2$, 6 aq	600	− 10·02
	$K_2Mg(SO_4)_2$	600	+ 10·60
Aluminium	Al_2Cl_6	2500	+ 153·69
	$KAl(SO_4)_2$, 12 aq	1200	− 10·12
Cerium	$Ce_2(SO_4($_3$, 4·4 aq	1200	+ 16·13
Yttrium	$Y_2(SO_4)_3$, 8 aq	1200	+ 10·68
Didym	$Di_2(SO_4)_3$, 8 aq	1200	+ 6·32
Lanthan	$La_2(SO_4)_3$, 8 aq	—	+ 4 [illegible]

bstanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
	$Be_2(SO_4)_3$, 12 aq	1200	+ 3·30
	$Er_2(C_2H_3O_2)_6$, 8 aq	3000	+ 1·36
	$K_2Cr_2(SO_4)_4$, 24 aq	1600	− 22·30
	$ZnCl_2$	300	+ 15·63
	$ZnBr_2$	400	+ 15·03
	ZnJ_2	400	+ 11·31
	ZnN_2O_6, 6 aq	400	− 5·84
	ZnS_2O_6, 6 aq	400	− 2·42
	$ZnSO_4$	400	+ 18·43
	$ZnSO_4$, 1 aq	400	+ 9·95
	$ZnSO_4$, 7 aq	400	− 4·26
	$K_2Zn(SO_4)_2$	600	+ 7·91
	$K_2Zn(SO_4)_2$, 6 aq	600	− 11·90
	$CdCl_2$	400	+ 3·01
	$CdCl_2$, 2 aq	400	+ 0·76
	$CdBr_2$	400	+ 0·44
	$CdBr_2$, 4 aq	600	− 7·29
	CdJ_2	400	− 0·96
	$CdSO_4$	400	+ 10·74
	$CdSO_4$, 1 aq	400	+ 6·05
	$CdSO_4$, $\frac{8}{3}$ aq	400	+ 2·66
	CdN_2O_6, 1 aq	400	+ 4·18
	CdN_2O_6, 4 aq	400	− 5·04
	$MnCl_2$	350	+ 16·01
	$MuCl_2$, 4 aq	400	+ 1·54
	$MnSO_4$	400	+ 13·79
	$MnSO_4$, 1 aq	400	+ 7·82
	$MnSO_4$, 5 aq	400	+ 0·04
	MnS_2C_6, 6 aq	400	− 1·93
	MnN_2O_6, 6 aq	400	− 6·15
	$K_2Mn(SO_4)_2$	600	+ 6·38
	$K_2Mn(SO_4)$, 4 aq	600	− 6·435
	$FeCl_2$	350	+ 17·90
	$FeCl_2$, 4 aq	400	+ 2·75
	Fe_2Cl_6	2000	+ 63·36
	$FeSO_4$, 7 aq	400	− 4·51
	$CoCl_2$	400	+ 18·34
	$CoCl_2$, 6 aq	400	− 2·85
	$CoSO_4$, 7 aq	800	− 3·57
	CoN_2O_6, 6 aq	400	− 4·96
	$NiCl_2$	400	+ 19·17
	$NiCl_2$, 6 aq	400	− 1·16
	$NiSO_4$, 7 aq	800	− 4·25
	NiS_2O_6, 6 aq	400	− 2·42
	NiN_2O_6, 6 aq	400	− 7·47
	$CuCl_2$	600	+ 11·08
	$CuCl_2$, 2 aq	400	+ 4·21
	$CuBr_2$	400	+ 8·25
	$CuSO_4$	400	+ 15·80
	$CuSO_4$, 1 aq	400	+ 9·32
	$CuSO_4$, 5 aq	400	− 2·75
	$K_2Cu(SO_4)_2$	600	+ 9·40

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
Kupfer	$K_2Cu(SO_4)_2$, 6 aq	600	— 13·57
	CuS_2O_6, 5 aq	400	— 4·87
	CuN_2O_6, 6 aq	400	— 10·71
Thallium	Tl_2Cl_2	9000	— 20·20
	Tl_2O	570	— 3·08
	$Tl_2O_2H_2$	470	— 6·31
	Tl_2SO_4	1600	— 8·28
	$Tl_2N_2O_6$	600	— 19·94
Blei	$PbCl_2$	1800	— 6·80
	$PbBr_2$	2500	— 10·04
	PbN_2O_6	400	— 7·61
	PbS_2O_6, 4 aq	400	— 8·54
	$Pb(C_2H_3O_2$, 3 aq	800	— 6·14
Zinn	$SnCl_2$	300	+ 0·35
	$SnCl_2$, 2 aq	200	— 5·37
	K_2SnCl_4, 1 aq	600	— 13·42
	$SnCl_4$	300	+ 29·92
	K_2SNCl_6	800	— 3·38
Quecksilber	$HgCl_2$	300	— 3·30
	K_2HgCl_4, 1 aq	600	— 16·39
	K_2HgBr_4	660	— 9·75
	K_2HgJ_4	800	— 9·81
Silber	$AgNO_3$	200	— 5·44
	Ag_2SO_4	1400	— 4·48
	Ag_2SO_6, 2 aq	400	— 10·36
Gold	$AuCl_3$	900	+ 4·45
	$AuCl_3$, 2 aq	600	— 1·69
	$HAuCl_4$, 4 aq	400	— 5·83
	$AuBr_3$	2000	— 3·76
	$HAuBr_4$, 5 aq	1000	— 11·40
Palladium	K_2PdCl_4	800	— 13·63
	K_2PdCl_6		— 15 ?
Platin	K_2PtCl_4	600	— 12·22
	$(NH_4)_2PtCl_4$	660	— 8·48
	K_2PtCl_6	—	— 13·76
	Na_2PtCl_6	800	+ 8·54
	Na_2PtCl_6, 6, aq	900	— 10·63
	K_2PtBr_4	800	— 10·63
	K_2PtBr_6	2000	— 12·26
	Na_2PtBr_6	600	+ 9·99
	Na_2PtBr_6, 6 aq	800	— 8·55
	$Pt(NH_3)_4Cl_2$, 1 aq	400	— 8·76
	$KClO_4$ [1]	100 fach. Gew. aq	— 12·13 (bei
	KJO_3 [2]	40 „ „ „	— 6·05 (bei
	KJO_3KJO_3 [2]	40 „ „ „	— 11·80 (bei
	K_2CrO_4 [3]	543 Mol. aq	— 5·254
	KCr_2O_7 [3]	825 „ „	— 17·169
	$KCrO_2OCl$ [3]	488 „ „	— 4·65

[1] BERTHELOT, Ann. d. phys. (5) 10, pag. 389.

[2] Ibid., Compt. rend. 84, pag. 737.

[3] MORGES, Compt. rend. 86, pag. 1445.

Substanz	Formel	Zur Lösung verwandte Mol. H_2O	Lösungswärme
	Na_2S [1]	130—140Thle.aq	+15·00 (bei 14·5°)
	Na_2S, 5 aq [1]	60—120 „ „	— 6·60 (bei 17°)
	Na_2S, 9 aq [1]	60—105 „ „	—16·72 (bei 13°)
	Na_2S, H_2S [2]	104—830 „ „	+ 8·80 (bei 16°)
	Na_2S, H_2S, 4 aq [1]	60—100 „ „	— 3·06 (bei 17·5°)
	K_2S [1]	—	+ 8·2? —
	K_2S, 2 aq [1]	230 „ „	+ 3·80 (bei 17·6°)
	K_2S, 5 aq [1]	57— 90Th.aq	— 5·20 (bei 16·3°)
	K_2S, H_2S [1]	40—400 „ „	+ 1·54 (bei 17°)
	K_2S, H_2S, 1 aq [1]	45—240 „ „	+ 1·34 (bei 16°)
	NH_4S_2 [2]	150fach.Gew.aq	— 4·10 (bei 11·5°)
	$CdCl_2$, 2HCl, 7 aq [3]	—	— 2·32 (bei 10·6°)
	Na_2CrO_4, 4 aq [4]) 1 Gew.-Thl. in	50 Gew.-Th. aq	+ 7·60 (bei 11°)
	Na_2CrO_4, 10 aq [4]) 1 Gew.-Thl. in	40 „ „	—15·80 (bei 10·5°)
	$Al_2(SO_4)_3$, 18 aq [5]	—	+ 8·16 —
	NaCN [6]	100 Mol. aq	— 0·5 (bei 9°)
	NaCN, 2 aq [6]	„ „ „	— 4·41 „ „
	$Ba(CN)_2$ [6]	200 „ „	+ 1·78 (bei 6°)
	$Ba(CN)_2$, 2 aq [6]	„ „ „	— 5·76 „ „
	$NaC_4H_7O_2$ (Na-butyrat) [7]	—	+ 4·24 —
	$NaC_4H_7O_2$, 3 aq [7]	—	+ 3·44 —
	$Na_2C_4H_4O_4$ (bernsteins. Na) [7]	ca.400 Mol. aq	+ 8·40 (bei 9°)
	$N_2C_4H_4O_4$, 6 aq [8]	„ „ „ „	—11·00 (bei 10°)
	$K_2C_4H_4O_4$ [8]	„ „ „ „	+ 0·20 (bei 11°)
	$K_2C_4H_4O_4$, 1 aq [8]	„ „ „ „	— 3·40 (bei 10°)
	$KHC_4H_4O_4$, 1 aq [8]	„ „ „ „	— 7·60 (bei 8°)
	$NH_4HC_4H_4O_4$ [8]	„ „ „ „	— 4·90 (bei 11°)
	$NH_4Al(SO_4)_2$, 12 aq [9]	ca.500 Mol. aq	— 9·53 (bei 8—11°)
	$NH_4Cr(SO_4)_2$, 12 aq [9]	„ „ „ „	— 9·63 „ „
	$KFe(SO_4)_2$, 12 aq [9]	„ „ „ „	—16·016 „ „
	$NH_4Fe(SO_4)_2$, 12 aq [9]	„ „ „ „	—16·57 „ „
	$HClO_4$, 1 aq (kryst.) [10]	100fach.Gew.aq	+ 7·70 (bei 19°)
	H_2SO_4, 1 aq (kryst.) [11]	400 Mol. aq	+ 7·12

Weitere Lösungswärmen in Cal. sind von BERTHELOT[12] bestimmt; sie beziehen sich auf das Gewicht der angegebenen Formel des Salzes in Grammen bei Lösung in 50—100 Thln. Wasser, sind also nicht unbedingt als »Lösungswärme in viel Wasser« aufzufassen:

1) SABATIER, Compt. rend. 89, pag. 43.
2) id., Compt. rend. 91, pag. 42.
3) BERTHELOT, Compt. rend. 91, pag. 1025.
4) BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 574.
5) FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 74, pag. 1156.
6) JOANNIS, Compt. rend. 92, pag. 1338.
7) BERTHELOT, Compt. rend. 80, pag. 512.
8) CHROUSTCHOFF, Compt. rend. 89.
9) FAVRE u. VALSON, Compt. rend. 74, pag. 1019.
10) BERTHELOT, Compt. rend. 93, pag. 214.
11) BERTHELOT, Compt. rend. 88, pag. 716.
12) BERTHELOT, Compt. rend. 77, pag. 26 (1873).

Formiate ($Fo = HCOO$)	
HFo kryst.	— 2·35
HFo flüss.	+ 0·08
KFo	— 0·93
NaFo	— 0·52
NH_4Fo	— 2·94
Ca ½ Fo	+ 0·33
Sr ½ Fo	+ 0·31
Sr ½ Fo, 1 aq	— 2·73
Ba ½ Fo	— 1·20
Zn ½ Fo	+ 1·99
Zn ½ Fo, 1 aq	— 1·20
Cu ½ Fo	+ 0·26
Cu ½ Fo, 2 aq	— 3·92
Pb ½ Fo	— 3·45

Tartrate ($Ws = C_4H_4O_6$)	
H_2Ws	— 3·45
K_2Ws	— 3·56
K_2Ws ½ aq	— 5·56
Na_2Ws	— 1·12
Na_2Ws, 2 aq	— 5·88
NaHWs	— 5·66
NaHWs, 1 aq	— 8·54
KNaWs	ca. — 1·78
KNaWs, 4 aq	—12·34

Acetate ($Ac = CH_3COO$)	
HAc kryst.	—2·13
HAc flüss. 23°	+0·24
HAc flüss. 7°	+0·40
KAc	+3·24
NaAc	+4·15
NaAc, 3 aq	—4·58
Ca ½ Ac	+3·51
Ca ½ Ac, ½ aq	+2·68
Sr ½ Ac	+2·78
Sr ½ Ac, ½ aq	+2·63
Ba ½ Ac	+2·62
Ba ½ Ac, ½ aq	—0·41
Mn ½ Ac	+6·12
Mn ½ Ac, 2 aq	+0·79
Zn ½ Ac	+4·91
Zn ½ Ac, 1 aq	+2·12
Cu ½ Ac	+1·21
Cu ½ Ac, ½ aq	+0·40
Pb ½ Ac	+0·70
Pb ½ Ac, ½ aq	—2·77
Ag ½ Ac	—4·30

Benzoate ($Bz = C_6H_5C$ Pikrate ($Pk = C_6H_2(NO_2)_3O$ etc.	
HBz	ca. —
Pivalinsäure	+
HPk	—
KBz	—
NaBz	+
NH_4Bz	—
KPivalinat	+
KPk	—
NaPk	—
NH_4Pk	—
Ba ½ NO_2	—
Ba ½ NO_2, ½ aq	—
KCNO	—
KCNS	ca. —
NH_4CN	—
Hg ½ CN	—
NH_4HS	—
$Na_2C_2O_4$	—
$NaHC_2O_4$	—
$NaHC_2O_4$, 1 aq	—
$(NH_4)_2C_2O_4$	—
$(NH_4)_2C_2O_4$, 1 aq	—
NH_4HCO_3	—

Trichloressigsäure	+2·9 [1]	[Wasser : 500 cm^3]
Phenol	—2·075 [2]	[100 fach. Menge aq]
Rechts- und Linksweinsäure	—3·27 [3]	[1 Thl. in 40 Thln. aq]
Trauben- und inactive Weinsäure	—5·3 [3]	[1 Thl. in 40 Thln. aq]
o-Nitrophenol	—6·33 [4]	
p-Nitrophenol	—4·80 [4]	
m-Chlorphenol	—0·655 [4]	
Dichlorphenol	—4·29 [4]	
Resorcin	—3·9	[i. 100 Mol. aq bei 15°] [5]

Chloral +80 fach. Gew. aq	+11·88 [7]	be
Chloralhydrat +8 fach. G. aq	— 0·25 [7]	be
Mannit [6]	— 4·6	
Dulcit [6]	— 5·9	
Glucoseanhydrid [6]	— 2·25	
Milchzucker [6]	— 1·83	
Rohrzucker [6]	— 0·80	
Nitrobenzoësäure [1]	— 5·1	
Amidobenzoësäure [1]	— 4·16	

Ueber die Veränderlichkeit der Lösungswärme mit dem Men verhältniss von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, also mit der Concentra der entstehenden Lösung existiren Untersuchungen von PERSON [8]) und von WIN MANN [9]), die jedoch entsprechend der Complicirtheit des Phänomens keine fachen Ergebnisse geliefert haben, speciell da die Objecte dieser Untersuchu Salze in wässriger Lösung waren, bei denen die elektrolytische Dissoci mannichfache damals noch unbekannte Schwierigkeiten hinzubringt, indem

[1]) LOUGUININE, Compt. rend. 86, pag. 1329.
[2]) BERTHELOT, Compt. rend. 73, pag. 672.
[3]) BERTHELOT u. JUNGFLEISCH, Compt. rend. 78, pag. 711.
[4]) LOUGUININE, Compt rend. 86, pag. 1393.
[5]) CALDERON, Compt. rend 85, pag. 149.
[6]) BERTHELOT, Essai de méc. chim. 1, pag. 545. 1879.
[7]) BERTHELOT, Compt. rend. 85, pag. 9.
[8]) PERSON, Ann. de chim. et de phys. (3) 33, pag. 449. 1851.
[9]) WINKELMANN, POGG. Ann. 149, pag. 1. 1873.

ärmemengen z. Thl. auf Rechnung des sich verändernden Molekularzustandes i setzen sind. Im allgemeinen fand PERSON die Lösungswärme (für gleiche dzmenge) mit dem Wasserquantum zunehmend (in Bezug auf ihren absoluten etrag) entsprechend der Anschauung, dass sich die Lösungswärme als Summe stens der latenten Wärme der Verflüssigung des Salzes zweitens der Wärmeenge, welche der Vertheilungsarbeit des Salzes im Wasser äquivalent ist, und ese letztere wächst mit der angewandten Wassermenge. Nach WINKELMANN t diese mit der Erfahrung jedoch nicht in allen Fällen im Einklang. Die folnden Interpolationsformeln stellen nach ihm den Gang der (**negativ** gerechten) Lösungswärmen bei 0° (λ_0) und 50° (λ_{50}) pro Gewichtseinheit des Salzes ar, wenn p den Salzprocentgehalt der beim Lösen entstehende Lösung angiebt:

Salz	λ_0	λ_{50}
aCl . . .	$32 \cdot 1 - 1 \cdot 837\,p + 0 \cdot 0687\,p^2$ (bis $p = 11 \cdot 2$)	$6 \cdot 41 - 0 \cdot 07\,p$
	$28 \cdot 62 - 0 \cdot 8475\,p + 0 \cdot 00791\,p^2$	
aNO$_3$ . .	$64 \cdot 4 - 0 \cdot 728\,p$ (bis $p = 28 \cdot 6$)	$51 \cdot 1 - 0 \cdot 3037\,p$ (bis $p = 331$)
	$58 \cdot 1 - 0 \cdot 5221\,p + 0 \cdot 002644\,p^2$	$45 \cdot 1 - 0 \cdot 128\,p$
Cl . . .	$69 \cdot 48 - 0 \cdot 75\,p$ (bis $p = 9 \cdot 6$)	
	$65 \cdot 54 - 0 \cdot 34\,p$	$45 \cdot 3 - 0 \cdot 1\,p$
NO$_3$ . .	$95 \cdot 3 - 2 \cdot 123\,p$ (bis $p = 5 \cdot 6$)	
	$85 \cdot 64 - 0 \cdot 161\,p - 0 \cdot 0246\,p^2$	$73 \cdot 66 - 0 \cdot 42\,p$
H$_4$Cl . .	$85 \cdot 66 - 0 \cdot 357\,p - 0 \cdot 0192\,p^2$ (bis $p = 9 \cdot 98$)	
	$78 \cdot 26 + 0 \cdot 387\,p - 0 \cdot 0287\,p^2$	$55 \cdot 1 + 0 \cdot 1\,p$
H$_4$NO$_3$.	$92 \cdot 25 - 1 \cdot 737\,p + 0 \cdot 04025\,p^2$ (bis $p = 11 \cdot 2$)	
	$89 \cdot 1 - 0 \cdot 985\,p + 0 \cdot 0105\,p^2$	

Die **Abhängigkeit der Lösungswärme von der Temperatur** ist durch en ersten Hauptsatz der Thermodynamik gegeben. Ist nämlich die specifische Wärme der Lösung grösser als die Summe derjenigen des in ihr enthaltenen sten Salzes und Wassers, beide ausserhalb der Lösung, so steigt die Wärmebsorption beim Lösen mit der Temperatur gleichzeitig, andernfalls sinkt sie mit teigender Temperatur. Die Verhältnisse liegen hier analog wie bei der Schmelzrärme.

Die Wärmeabsorption beim Lösen ist gleich dem negativen Werth der Lösungswärme. Es bezeichne c_1 die specifische Wärme des zu lösenden Körpers, c_2 diejenige des Lösungsmittels und bestehe die Lösung aus m_1 Theilen des rsteren, m_2 Theilen des letzteren, so würde sich für 1 Thl. der Lösung die pecifische Wärme berechnen zu $\frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$, sie sei thatsächlich beobachtet $= C$, dann wird also, wenn ρ die Lösungswärme für 1 *gr* Salz bezeichnet:

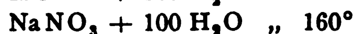
$$\frac{d\rho}{dT} = \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2} - C.$$

Nach den bisherigen Beobachtungen ist bei Salzlösungen stets $C < \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1 + m_2}$, lso nimmt eine negative Lösungswärme bei steigender Temperatur kleinere bsolute Werthe an, geht durch Null und wird schliesslich positiv, eine positive Lösungswärme wird immer grösser. Es scheint in Folge dessen möglich, bei assender Temperatur die Lösungswärme — 0 zu erhalten. Dem entspricht die eobachtung, indem

$$K_2CO_3, \tfrac{1}{2}\text{aq} + 360\,\text{aq} \begin{cases} \text{bei } 17 \cdot 6° & - 0 \cdot 244 \\ \text{bei } 32° & + 0 \cdot 240 \end{cases} \text{Cal.}$$

beim Lösen entwickelt, also bei ca. 25° sich ohne Wärmetönung lösen würd
Entsprechend berechnet sich die Lösungswärme = 0 für

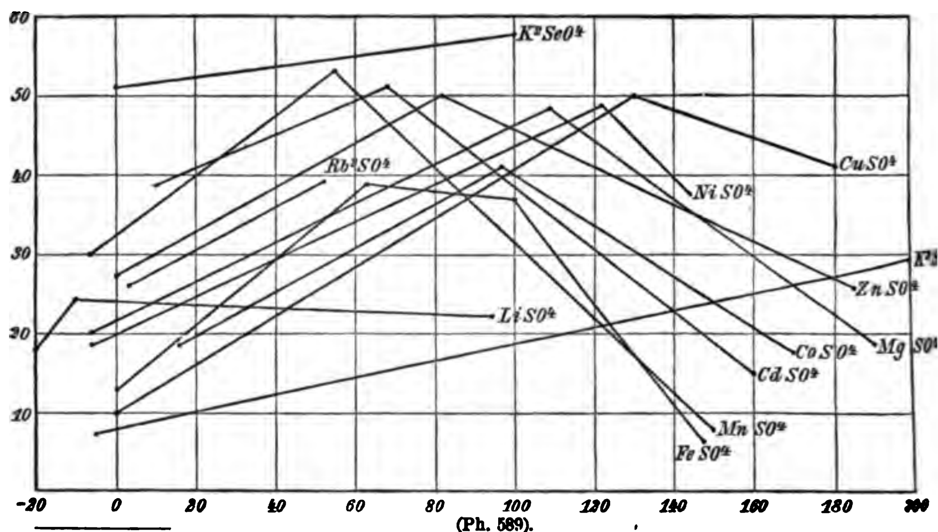

$KCl + 100\,H_2O$ bei 130°


$NaNO_3 + 100\,H_2O$ „ 160°


$KNO_3 + 200\,H_2O$ „ 200°.

Doch ist die Berechnung dieser Temperaturen unsicher, da erstens nicht a die Veränderlichkeit von c_1, c_2 und C mit der Temperatur Rücksicht genomme ist, andererseits der Temperaturcoëfficient $\frac{d\rho}{dT}$ sich aus den Beobachtungen a die kleine Differenz zweier grösserer Zahlen ergiebt, somit durch die Beob achtungsfehler erheblich entstellt sein kann.

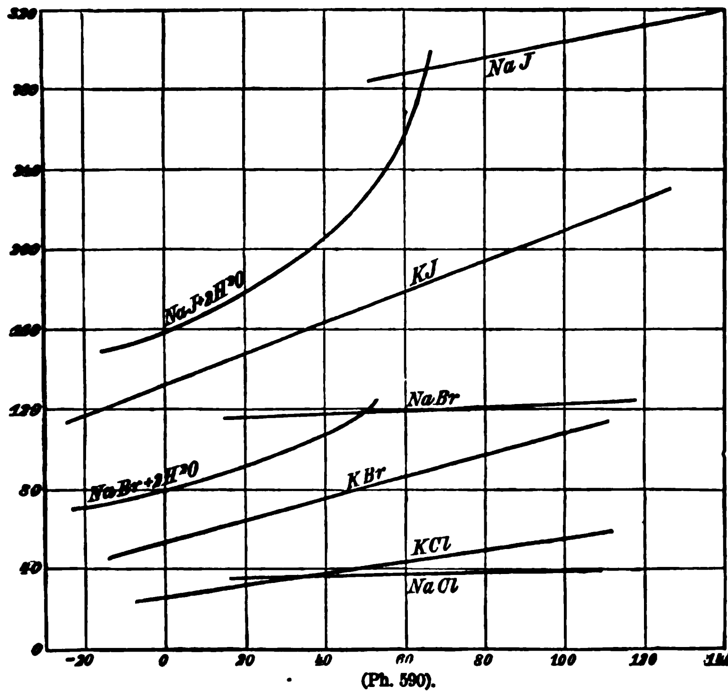
In besonderem Maasse ist die Löslichkeit fester Körper von der Temperatur abhängig. Die erste Untersuchung darüber stammt von GAY-LUSSAC[1] der auch die graphische Darstellung mit den Temperaturen als Abscissen, un den von 100 Thln. Wasser gelösten Substanzmengen als Ordinaten eingeführ hat. Weitere Untersuchungen haben POGGIALE[2]), ALLUARD[3]), MULDER[4]), KREMERS[5] COPPET[6]) u. A. geliefert. Die Resultate ergeben eine grosse Mannigfaltigke von Erscheinungen: der gewöhnliche Fall ist das gleichzeitige Steigen der Lös lichkeit und der Temperatur, doch findet auch das Gegentheil statt (Na_2SO_4 10 aq), bei Kochsalz ist die Temperaturänderung fast ohne Einfluss, verschiede Hydrate eines Salzes ändern ihre Löslichkeit in gleichem oder entgegengesetzte Sinne. TILDEN und SHENSTONE[7]) haben die Löslichkeiten möglichst weit üb 100° hinaus verfolgt. Einige ihrer Resultate stellt Fig. 591 dar, die übrig Figuren sind MULDER und COPPET entnommen. ETARD[8]) führte als die mit de



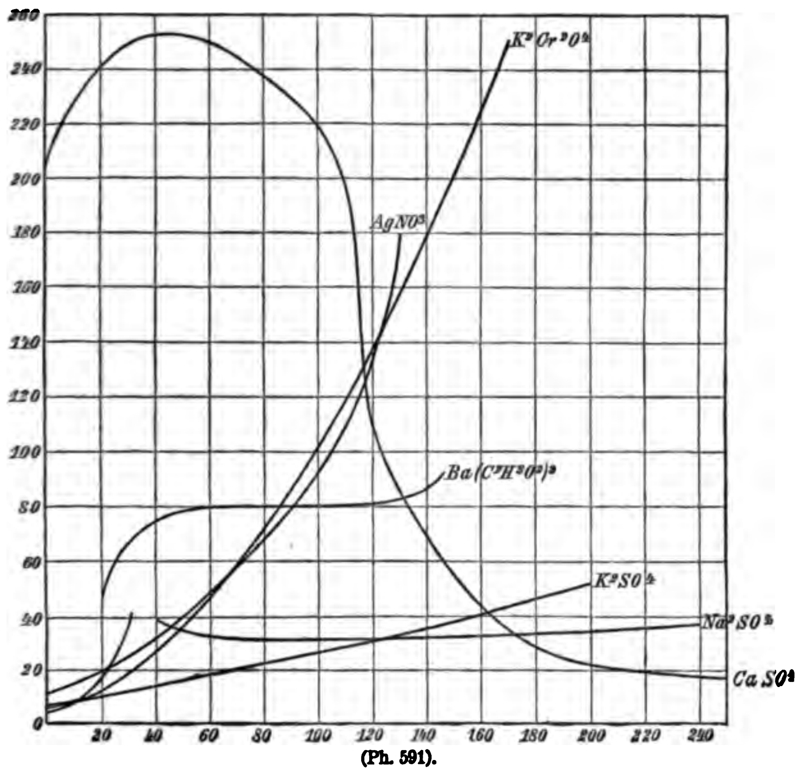
(Ph. 589).

[1]) GAY-LUSSAC, Ann. chim. phys. 11, pag. 296. 1819.
[2]) POGGIALE, ibid. 8, pag. 463. 1843.
[3]) ALLUARD, Compt. rend. 59, pag. 500. 1864.
[4]) MULDER, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig geboonden water. Rott dam 1864.
[5]) KREMERS, POGG. Ann. 97, pag. 1. 1856; 99, pag. 25. 1856 u. sqq.
[6]) COPPET, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 411. 1883.
[7]) TILDEN u. SHENSTONE, Phil. Trans. 1824, pag. 23.
[8]) ETARD, Compt. rend. 98, pag. 993, 1276. 1432; 104, pag. 1614; 106, pag. 206, 74

nperatur variable Löslichkeit die in 100 Thln. Lösung (nicht Wasser) ent-



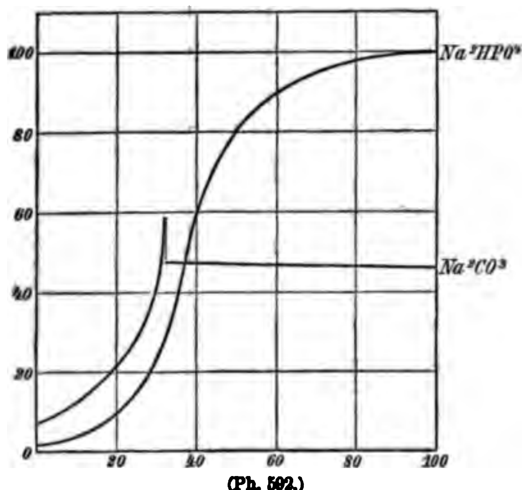
(Ph. 590).



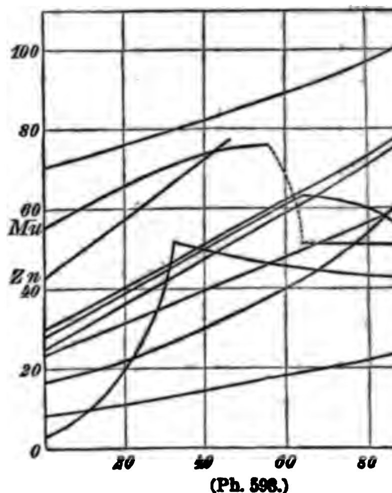
(Ph. 591).

tene Salzmenge ein und fand so bei einer Anzahl von Sulfaten erst ein gerad- ges Ansteigen der Löslichkeit bis zu bestimmter Temperatur und von da an

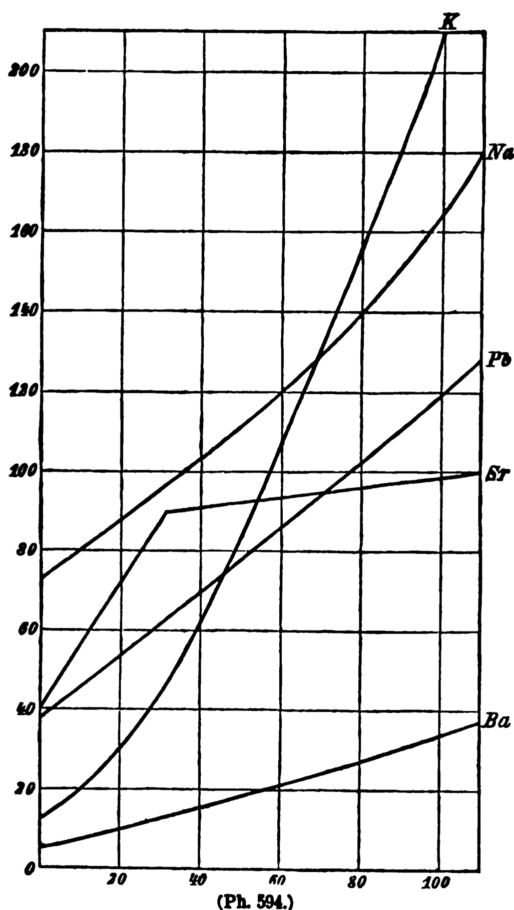
einen geradlinigen Abfall derselben bei weiterer Temperaturerhöhung, wie Fig. verdeutlicht.



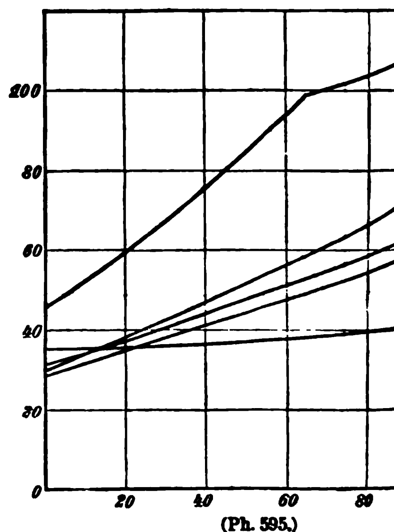
(Ph. 592.)



(Ph. 593.)



(Ph. 594.)



(Ph. 595.)

Dem Umstand, dass im Al meinen die Löslichkeit (Salz auf 10 Wasser) schneller wächst als die T peratur, bestimmte NORDENSKJÖLD[1] der Annahme, die Zunahme der l lichkeit der Menge S des schon lösten Salzes (und der Temperatu nahme dt) proportional zu se also $dS = bSdt$, wo b eine Const ist. Durch Integration wird log $a + bt$. Durch Hinzufügung n eines Gliedes $c \cdot t^2$ erfüllt die so haltene Formel $log\,S = a + bt +$

[1]) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 136, pag. 309. 1869.

Forderung in vorzüglicher Weise, die Beobachtungen wiederzugeben, wie **ende Beispiele** beweisen (die Salzmengen S sind auf Wasser $= 1$ bezogen):

Natriumnitrat			Kaliumsulfat		
$\log S = -0{\cdot}1364 + 0{\cdot}3892 \cdot 10^{-2} t - 0{\cdot}0030 \cdot 10^{-2} t^2$			$\log S = -1{\cdot}1061 + 0{\cdot}8117 \cdot 10^{-2} t - 0{\cdot}3245 \cdot 10^{-2} t^2$		
t	S_{ber}	S_{beob}	t	S_{ber}	S_{beob}
0·0°	0·730	0·730	0·0°	0·078	0·078
13·9°	0·827	0·816	15·65°	0·103	0·103
4·65°	1·087	1·105	28·1°	0·125	0·128
0·65°	1·255	1·255	47·0°	0·160	0·160
9·9°	1·773	1·736	70·2°	0·201	0·203
19·7°	2·114	2·114	98°	0·239	0·239

Für weitere Salze hat Nordenskjöld folgende Constanten für obige Formel **chnet**:

	a	$10^2 \cdot b$	$10^2 \cdot c$
KNO_3	−0·8755	+0·2003	−0·7717
BaN_2O_6	−1·2793	+1·2495	−0·4307
$KClO_3$	−1·4776	+1·7834	−0·5555
K_2CrO_4	−0·2219	+0·1741	−0·0445
$NaCl$	−0·4484	+0·0105	+0·0319
KCl	−0·5345	+0·3790	−0·0900
NH_4Cl	−0·5272	+0·5483	−0·1732
$BaCl_2$	−0·5084	+0·3413	−0·0658

Die Nordenskjöld'sche Formel kann natürlich keinerlei theoretische Be-utung beanspruchen, sondern nur die einer sehr geeigneten empirischen Inter-lationsformel, was sich schon aus der willkürlichen Temperaturzählung vom efrierpunkt des Wassers an ergiebt.

Eine Theorie der Löslichkeitscurven haben le Chatelier[1]) und van t'Hoff[2]) st gleichzeitig aus der von Nernst gegebenen Analogie von Lösungsdruck nd Dampfdruck hergeleitet. Sei p der Druck, T die (absolute) Temperatur, ρ ie latente Verdampfungswärme, v das specifische Volumen des Dampfes, so iebt die mechanische Wärmetheorie die bekannte Gleichung:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho}{Tv}.$$

Ueberträgt man die Gleichung auf den Uebergang eines festen Körpers in eine gesättigte Lösung, so würden die analogen Grössen, nämlich p der Lösungs-druck = osmotischer Druck des Salzes in der gesättigten Lösung, welcher der Löslichkeit proportional ist, ρ die [negative[3])] molekulare» Lösungswärme in der gesättigten Lösung« (s. oben) und v das eine Gramm-Molekel Salzes enthaltende Volum der gesättigten Lösung, durch diese Gleichung verknüpft sein.

Daraus folgt zuerst, dass das Vorzeichen von $\frac{dp}{dT}$ mit dem von ρ überein-stimmen muss, da T und v stets positiv sind. Es wird also die Löslichkeit bei negativer Lösungswärme des Salzes (Wärmeabsorption) mit der Temperatur gleich-

[1]) le Chatelier, Compt. rend. 100, pag. 441. 1885.

[2]) van t'Hoff, Arch. néerl. 20, pag. 53. 1886.

[3]) ρ ist die Wärmemenge, welche vom System aufgenommen wird, die Lösungswärme ird jedoch umgekehrt als die abgegebene Wärmemenge definirt, ist also hier mit entgegen-setztem Vorzeichen zu nehmen.

zeitig steigen und bei positiver Lösungswärme (Wärmeabgabe) mit steigend Temperatur abnehmen müssen. Das Gros der Salze realisirt den ersten Fa den zweiten z. B. Kalk, Calciumbutyrat und Cersulfat. Lösungen von Flüssig keiten und Gasen, von denen hier jedoch nicht die Rede sein soll, liefern viel weitere Belege für den zweiten Fall.

Lässt man die Gültigkeit der Gleichung $pv = RT$ für die gesättigte Lösu zu, was jedenfalls bei wenig löslichen Stoffen angängig ist, so erhält man durc Substitution von v durch $\frac{RT}{p}$

$$\frac{dp}{p\,dT} = \frac{\rho}{RT^2} = \frac{d\log p}{dT}.$$

Bestimmt man für zwei nicht zu sehr verschiedene Temperaturen, deren Differenz dT repräsentiren soll, die Sättigungsconcentrationen, so ist der Unter schied ihrer natürlichen Logarithmen $= d\log p$. Man gelangt so in Besitz d Daten, mit Hilfe der Formel die Lösungswärme ρ zu berechnen und durch deren Vergleich mit der beobachteten Lösungswärme die Richtigkeit der Formeln z prüfen. VAN T'HOFF hat dies mit folgendem Ergebniss ausgeführt:

	Temperaturen		Löslichkeit		i	ρ ber.	ρ beob.
Oxalsäure	0°	10°	5·2	8·0	1·25	8·2	8·5
Kaliumbioxalat	0°	10°	2·2	3·1	1·84	9·8	9·6
Bernsteinsäure	0°	8·5°	2·88	4·22	1	6·9	6·7
Salicylsäure	12·5°	81°	0·16	2·44	0·93	8·4	8·5
Benzoësäure	4·5°	75°	0·182	2·193	0·93	6·3	6·5
Kaliumbichromat	0°	10°	4·6	7·4	2·36	17·3	17·0
Amylalkohol	0°	18°	4·23	2·99	0·93	−3·1	−2·8
Anilin	16°	55°	3·11	3·58	0·83	0·6	0·1
Phenol	1°	45°	7·12	10·2	0·84	1·2	2·1
Baryt	0°	10°	1·5	2·22	2·69	16·3	15·2
Kalk	15·6°	54·4°	0·129	0·103	2·59	−2·8	−2·8
Alaun	0°	9·38°	3·0	4·05	4·45	21·9	20·2
Mannit	17·5°	25°	15·8	18·5	0·97	4·8	4·6
Quecksilberchlorid	10°	50°	6·57	11·84	1·11	3·0	3·0
Kaliumchlorat	0°	15·4°	3·3	6·03	1·78	11·0	10·0
Borsäure	0°	12°	1·95	2·92	1·11	5·8	5·6
Borax	0°	10°	2·83	4·65	3·57	27·4	25·8

ρ ist in Cal. = 1000 cal. gezählt. Der tabellirte Coëfficient i trägt der durch elektrolytische Dissociation vermehrten Molekelzahl Rechnung, so dass die Gleichung mit ihm lautet:

$$\frac{d\log p}{dT} = \frac{\rho}{iRT^2}.$$

In Anbetracht der in den Berechnungen enthaltenen mannigfachen Ver-nachlässigungen ist die Uebereinstimmung von ρ berechnet und ρ beobachtet überraschend gut. Die Substanzen sind alle wenig löslich, so dass man bei ihnen auch die beobachtete Lösungswärme mit der in ihrer gesättigten Lösung (vergl. pag. 635) annähernd gleichsetzen kann.

VAN DEVENTER und VAN DE STADT[1]) führten mit analogen Gesichtspunkten eine Untersuchung mit stark löslichen Körpern aus und fanden auch die Richtung der Concentrationsänderung mit der Temperatur in Uebereinstimmung mit dem Vorzeichen der Lösungswärme »in der gesättigten Lösung«. Ihre

[1]) VAN DEVENTER u. VAN DER STADT, Zeitschr. phys. Chem. 9, pag. 54. 1892.

ten lehren zugleich die Verschiedenheit der drei Arten der Lösungswärme, **lche** z. B. bei $CuCl_2 + 2H_2O$ von verschiedenem Vorzeichen sein können. **e Concentrationszunahme** ΔC pro 1° C. ist durch die Concentration C bei 18° **idirt**, wodurch sie annähernd dem $\frac{d\,log\,p}{dT} = \frac{dp}{p\,dT}$ entspricht und so an-**hernd** ρ proportional sein sollte, was wohl wegen der Ungültigkeit der Gas-**etze** für so grosse Concentrationen nicht mehr zutrifft.

	Lösungswärme in 200 Mol. H_2O (»viel Wasser«)	Integrale Lösungswärme	Lösungswärme »in gesättigter Lösung«	$\frac{\Delta C}{C}$
I_4Cl	− 3·88 Cal.	− 3·75 Cal.	− 3·64 Cal.	0·01
I	− 4·44 „	− 3·84 „	− 3·85 „	0·0085
Cl	− 1·18 „	− 0·475 „	< − 0·23 „	0
$H_4)_2SO_4$	− 2·32 „	− 1·57 „	− 1·45 „	0·0035
NO_3	− 5·03 „	− 2·9 „	− 2·17 „	0·008
I_4NO_3	− 6·3 „	− 4 „	− 3·6 „	0·025
SO_4 7aq	− 3·8 „	− 4·1 „	− 4·3 „	0·03
Br, 2aq	− 4·36 „	− 3·28 „	− 3·01 „	0·0106
Cl_2, 2aq	+ 3·71 „	− 0·8 „	− 3 „	0·005
Cl_2, 6aq	− 4·34 „	− 7·55 „	− 8·4 „	0·075

Wie das Integral obiger Gleichung $log\,p = \int \frac{\rho}{RT^2}\,dT + const$ lehrt, kann **an** nicht umgekehrt aus der Lösungswärme ρ den absoluten Werth der Lös-**chkeit** (p) berechnen, sondern nur die Richtung der Löslichkeitscurve.

LE CHATELIER[1]) hat aus den Gleichungen

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\rho p}{RT^2} \qquad (1)$$

nd

$$\frac{d^2p}{dT^2} = \frac{dp}{dT}\left(\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dT} + \frac{\rho}{RT^2}\right), \qquad (2)$$

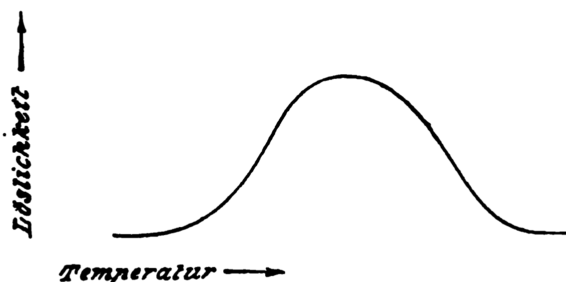
ovon die letztere aus der ersteren durch Differentiation nach T unter Vernach-**ssigung** des mit $\frac{2}{T^3}$ multiplicirten, also sehr kleinen, Gliedes entstanden ist, **ine** allgemeine Form der Löslichkeitscurve abgeleitet.

Da die Löslichkeit (die p proportional gesetzt werden kann) bei sehr niedriger **'emperatur** minimal ist, wird nach (1) auch $\frac{dp}{dT}$ und daher nach (2) auch $\frac{d^2p}{dT^2}$ **ehr** klein, also beginnt die Löslichkeitscurve asymptotisch zur Temperaturaxe.

Bei steigender Temperatur hängt der Sinn der Krümmung von dem Vor-**eichen** von $\frac{d^2p}{dT^2}$ ab. Da nun $\frac{d\rho}{dT}$ gewöhnlich negativ ist, d. h. die Wärme-**bsorption** beim Lösen bei steigender Temperatur geringer wird, dagegen $\frac{\rho}{RT^2}$ gewöhnlich positiv, so nimmt der Werth der Klammer in Gleichung (2) **nd** damit $\frac{d^2p}{dT^2}$ mit steigendem T ab, geht durch Null und wird negativ, also **ird** die Löslichkeitscurve erst convex gegen die Temperaturaxe, inflektirt sich **nd** läuft dann concav bis zu einem Maximum, welches bei $\rho = 0$ also auch

[1]) LE CHATELIER, Rech. exp. et théor. sur les équil. chim. Paris 1888, pag. 138.

nach Gleichung (1) $\frac{dp}{dT} = 0$ liegt. Weiterhin wird ρ negativ, ebenso $\frac{dp}{dT}$, und somit nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Annahme, dass ρ weiter als bis 0 abnimmt, ist jedoch nicht geprüft und vielleicht unzutreffend. Wäre sie richtig, so würde die gewöhnliche Löslichkeitscurve den Charakter der Fig. 596 haben.



(Ph. 596).

Aus der Gültigkeit der Löslichkeitsformel (1) geht übrigens hervor, dass die Curve keine plötzlichen Richtungsänderungen (Knicke) haben kann. Das scheinbar gegentheilige Verhalten mancher Salze, wie Natriumsulfat, Eisensulfat, Strontiumnitrat, Natriumcarbonat u. a. findet seine Erklärung darin, dass diese Salze bei bestimmten Temperaturen ihre Natur im festen Zustande ändern; es bilden sich verschiedene Hydrate, von denen jedem seine eigene Löslichkeitscurve zukommt, die mit der eines anderen Hydrats keine Beziehung hat.

Ein Zusammenhang der Löslichkeit besteht auch mit der Schmelzwärme, wie WALKER[1]) nachgewiesen hat. Aus thermodynamischen Gründen muss nämlich die Löslichkeit einer Substanz beim Schmelzpunkt für die feste und flüssige Phase gleich sein, da anderen Falles Diffussion von der gehaltreicheren zur ärmeren Lösung und dadurch eine Vermehrung der Phase mit geringerer Löslichkeit unter gleichzeitigem freiwilligem Auftreten von Temperaturdifferenzen vermöge der Lösungswärme erfolgen müsste, was dem zweiten Hauptsatz zuwiderläuft. Ebenso haben geschmolzene und feste Substanz beim Schmelzpunkt gleichen Dampfdruck, wie hier Lösungsdruck und da die mechanische Wärmethorie beweist, dass der Winkel, in dem die Dampfdruckcurven fester und flüssiger Substanz sich beim Schmelzpunkt schneiden, von der Schmelzwärme abhängt, so muss dies auch der Winkel der Löslichkeits- (Lösungsdruck-) Curven analog thun.

Es gelte zunächst für die feste Substanz die obige Gleichung:

$$\frac{dp}{p} = \frac{\rho}{RT^2} dT,$$

welche integrirt und mit T multiplicirt ergiebt:

$$T \log p = -\frac{\rho}{R} + \left(\log p_0 + \frac{\rho}{RT_0}\right) T,$$

unter der Voraussetzung, dass ρ nicht von T abhängt. T_0 sei die Schmelztemperatur des festen Körpers und p_0 sein Lösungsdruck = osmotischer Druck in bei T_0 gesättigter Lösung. Für den flüssigen Körper gestaltet sich die Gleichung ganz analog, nur ist hier die Lösungswärme ρ um die Schmelzwärme λ (pro Molekel) zu vermehren, also

$$T \log p' = -\frac{\rho + \lambda}{R} + \left(\log p_0 + \frac{\rho + \lambda}{RT_0}\right) T.$$

Die Curven für $T \log p$ und $T \log p'$ sind demnach gerade Linien mit der Neigung

[1]) WALKER, Zeitschr. phys. Chem. 5, pag. 193. 1890.

$$logp_0 + \frac{\rho}{RT_0} = \alpha$$

$$logp_0 + \frac{\rho + \lambda}{RT_0} = \alpha'$$

gen die T-Axe. Daraus ergiebt sich

$$\lambda = RT_0(\alpha' - \alpha)$$

α und α' lassen sich aus Versuchen bestimmen. WALKER bestimmte so aus r Löslichkeit in Wasser die Schmelzwärme des p-Toluidins (Schmelzpunkt 44°) a 44·5 cal. pro Gramm statt 39 cal., wie die direkte Bestimmung ergiebt. Die hmelzwärme des Wassers ergab sich aus einer Löslichkeit in Aether zu 77 cal. tt 80 unter der Annahme, dass die gelösten Wassermolekeln zu H_4O_2 polyerisirt seien, was anderweitigen Beobachtungen entspricht.

Dass die Löslichkeit mit der Schmelztemperatur des gelösten Stoffes Zusammenhang stehen müsse, hat bereits LAVOISIER[1]) ausgesprochen und CARLLEY[2]) an der Hand eines grossen statistischen Materials bewiesen. Theoreth ist das Problem von IWAN SCHRÖDER[3]) folgendermaassen behandelt worden:

Wenn s das Verhältniss der gelösten Molekeln zur Gesammtzahl der in der sung vorhandenen bedeute, so ist (nach dem RAUOLT-VAN T'HOFF'schen Gez) s proportional dem osmotischen Druck, man kann also die obige Gleichung n LE CHATELIER schreiben:

$$\frac{dp}{p} = \frac{ds}{s} = \frac{\rho}{RT^2}dT$$

er ihr Integral: $log\,s = \frac{\rho}{RT} + C$, wenn ρ unabhängig von T ist. Die Inteationsconstante lässt sich folgendermaassen ermitteln. Steigert man T mehr d mehr, so wird die Concentration immer grösser und beim Schmelzpunkt , wird sie $= 1$, wenn nämlich der flüssige Körper mit dem Lösungsmittel in len Verhältnissen mischbar ist. Dann ist aber ρ offenbar identisch mit der hmelzwärme λ geworden. Es ist also

$$C + \frac{\lambda}{RT_0} = log\,1 = 0 = \frac{\rho}{RT_0} + C, \quad \text{also:} \quad C = -\frac{\rho}{RT_0} = -\frac{\lambda}{RT_0},$$

wird also

$$log\,s = \frac{\rho}{RT} - \frac{\lambda}{RT_0}.$$

Setzt man mit SCHRÖDER den Fall, dass ρ gleich λ, so wird

$$log\,s = \frac{\lambda}{R}\left(\frac{T_0 - T}{T_0 T}\right).$$

Für eine Anzahl organischer Stoffe, bei denen λ annähernd gleich ρ war, d sich denn auch der Formel entsprechend $log\,s$ nur von der Differenz — T, also nicht vom Lösungsmittel abhängig. Dieser Befund ist jedoch nur ein durch die Einfachheit der Bedingung $\lambda = \rho$ ausgezeichneter Grenzfall zu rachten, der ausgedehntere Gültigkeit nicht besitzen kann. R. ABEGG.

---

1) LAVOISIER, Traité élem. de chimie, Tome II, Partie III, pag. 104. 1793.

2) CARNELLEY, Phil. Mag. (5) 13, pag. 180.

3) JW. SCHRÖDER, Zeitschr. phys. Chem. 11, pag. 449. 1893.

Flüssigkeiten und Dämpfe. Allgemeines. Kritischer Zustand.

I. Allgemeines.

1) Wenn eine Flüssigkeit frei, d. h. unter dem Druck der Atmosphäre sic befindet und wenn ihr Wärme zugeführt wird, so steigt ihre Temperatur u sie beginnt an der Oberfläche zu verdampfen. Hat ihre Temperatur eine b stimmte, von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschiedene, Höhe erreicht, so find diese Verdampfung lebhaft statt, die gesammte Flüssigkeit kommt in wallen Bewegung, die Dämpfe steigen nicht bloss von der freien Oberfläche und d Wänden des Gefässes, sondern auch aus dem Innern der Flüssigkeit auf u die Temperatur der Flüssigkeit steigt trotz weiterer Zufuhr von Wärme nich weiter, die Flüssigkeit siedet. Man nennt diese Temperatur, die die Flüssig keit dann besitzt, die Siedetemperatur der Flüssigkeit unter dem Druc einer Atmosphäre oder auch schlechtweg die (normale) Siedetemperatu Bringt man aber die Flüssigkeit in ein geschlossenes Gefäss, welches sie nich vollständig ausfüllt und welches derart eingerichtet ist, dass man den Druck de Luft über der Flüssigkeit künstlich grösser oder kleiner als den Druck der Atmo sphäre machen kann und führt man im Uebrigen der Flüssigkeit sowie vorh Wärme zu, so findet man, dass die Flüssigkeit bei einer ganz anderen Tempe ratur zum Sieden kommt.

Ist der Druck, der auf der Flüssigkeit lastet, kleiner als der einer Atmo sphäre, so findet man, dass die Siedetemperatur niedriger ist als die normale ist der Druck grösser, so findet man die Siedetemperatur höher als die normale Die Siedetemperatur einer Flüssigkeit ist also keine an sich bestimmte Grösse sondern sie hängt wesentlich ab von dem Druck, unter dem die Flüssigkei steht. Für jeden Druck ist die Siedetemperatur eine andere. Die Dämpfe, di aus der Flüssigkeit aufsteigen, haben einen bestimmten Druck, der sich dadurch erkennen und bestimmen lässt, dass er einer Quecksilbersäule von bestimmte Höhe das Gleichgewicht hält. Je höher die Temperatur der Flüssigkeit steigt desto grösser ist der Druck der Dämpfe, die aus ihr aufsteigen, und das Sieden einer Flüssigkeit findet dann statt, wenn der Druck der Dämpfe gleich dem au der Flüssigkeit lastenden Druck der Atmosphäre oder einem absichtlich her gestellten höheren oder niederen Druck ist.

2) Die Dämpfe, die mit ihrer Flüssigkeit in Berührung sind, nennt man ge sättigte Dämpfe. Es hat also gesättigter Dampf bei jeder Temperatur einen bestimmten Druck, und dieser Druck steigt, wenn die Temperatur der Flüssigkei und ihres Dampfes höher wird.

Der Druck eines gesättigten Dampfes ist zunächst ganz unabhängig vo dem Volumen, welches er einnimmt, und darin unterscheidet sich ein ge sättigter Dampf ganz wesentlich von einem Gas. Ein Gas besitzt, wenn es ei grösseres Volumen einnimmt, bei gleichbleibender Temperatur einen kleinere Druck. Gesättigter Dampf aber besitzt (bei einer und derselben Temperatur), o er ein grösseres oder kleineres Volumen einnimmt, immer denselben Druck. Da beruht darauf, dass, wenn dem Dampf ein grösserer Raum zur Verfügung steht sofort aus der Flüssigkeit eine neue Menge verdampft, so dass der Druck de *gesättigten* Dampfes wieder derselbe wird, wie vorher — einzig und allein ab

hängig von der Temperatur. — Der eben erwähnte Unterschied zwischen einem Gas und gesättigten Dampf ist daher nur scheinbar vorhanden. Eine bestimmte unveränderliche Gewichtsmenge Gas hat zwar bei grösserem Volumen kleineren Druck. Der gesättigte Dampf aber besteht bei grösserem Volumen nicht aus derselben Gewichtsmenge Dampf, sondern aus einer grösseren, und bei kleinerem Volumen aus kleinerer Gewichtsmenge. Man kann natürlich auch bei einem Gase bewirken, dass es bei jedem Volumen, das es einnimmt, denselben Druck besitzt, wenn man eben die Gewichtsmenge des Gases so verändert, dass sie stets proportional dem Volumen ist.

3) Der gesättigte Dampf hat ferner bei jeder Temperatur ein bestimmtes specifisches Volumen, worunter man dasjenige Volumen versteht, welches die Gewichtseinheit (1 *kg*, 1 *gr*) des Dampfes einnimmt. Dieses specifische Volumen s ist also gleich dem gesammten Volumen V des Dampfes, dividirt durch sein Gesammtgewicht G, also

$$s = \frac{V}{G}.$$

Der reciproke Werth des specifischen Volumens ist die absolute Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes

$$\delta = \frac{G}{V}.$$

Das specifische Volumen s, sowie die Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes sind nun auch abhängig von der Temperatur, und es ist Aufgabe der experimentellen Untersuchung, diese Abhängigkeit zu bestimmen. Bei verschiedenen Temperaturen müsste, wenn der gesättigte Dampf dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz genügte, das specifische Volumen s und der Druck des gesättigten Dampfes P in der Beziehung stehen, dass

$$Ps = P's'$$

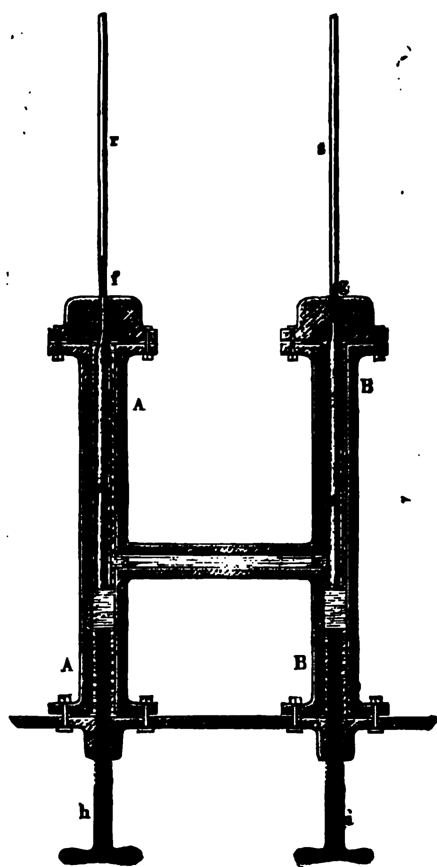
wäre, wo P, s sich auf eine Temperatur, P', s' sich auf eine andere Temperatur beziehen. Diese Gleichung zeigt sich im Allgemeinen nicht bestätigt, vielmehr sind die Abweichungen von ihr von derselben Grösse wie die Abweichungen der Gase vom MARIOTTE'schen Gesetz, und diese Abweichungen wachsen natürlich mit höherem Druck.

4) Wenn man gesättigten Dampf von seiner Flüssigkeit trennt und ihm nun ein grösseres Volumen giebt als er hatte, so muss jetzt der Druck des Dampfes sinken. Denn es kann eben nicht mehr Flüssigkeit verdampfen, um den Druck constant zu erhalten. Der Dampf ist dann ungesättigt und man sieht, dass ungesättigter Dampf bei derselben Temperatur immer einen kleineren oder höchstens gleichen Druck ausübt, wie gesättigter. Comprimirt man umgekehrt ungesättigten Dampf, so steigt sein Druck, aber er kann nicht weiter steigen, als bis zu dem Werthe, den der Druck des gesättigten Dampfes bei dieser Temperatur hat. Sowie dieser Druck erreicht ist und das Volumen weiter verkleinert wird, schlägt sich der Dampf als Flüssigkeit in Tropfen nieder. Man sieht, dass, wenn man Dampf im ungesättigten und gesättigten Zustand bei gleicher Temperatur zugleich ins Auge fasst, dass dann der grösste Druck, den der Dampf überhaupt annehmen oder ausüben kann, der Druck des gesättigten Dampfes ist. Man bezeichnet diesen daher auch als den Maximaldruck oder die Maximalspannung des Dampfes bei der bestimmten Temperatur. So lange ein Dampf noch ungesättigt ist, also seine Maximalspannung nicht erreicht hat, verhält er sich wie ein Gas insofern als sein Druck sich mit dem Volumen und der Temperatur zugleich ändert. Erst gesättigter Dampf hat einen Druck, der nur abhängt von der Temperatur, nicht vom Volumen.

II. Kritischer Zustand.

5) Wenn man so für eine Flüssigkeit den Druck ihres gesättigten Dampfes für immer höhere und höhere Temperaturen bestimmt, so kommt man schliesslich, wie zuerst CAGNIARD DE LA TOSER durch eine unerwartete Entdeckung gezeigt hat, bei jeder Flüssigkeit zu einer bestimmten Grenze, bei der die Möglichkeit dieser Bestimmung scheinbar aufhört.

CAGNIARD DE LA TOUR[1]) brachte nämlich Flüssigkeiten in eine Röhre, die er an beiden Enden zuschmolz, und liess die Röhre von der Flüssigkeit nur zum Theil einnehmen. Als er die Röhre erhitzte, kam die Flüssigkeit von selbst unter stets höheren Druck, den Druck ihres gesättigten Dampfes. Es blieb aber immer eine scharfe Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf bestehen, ein **Meniscus**, welcher anzeigte, wie viel von dem ganzen Volumen von der Flüssigkeit, wie viel von ihrem Dampf eingenommen war. Als er jedoch die Röhre höher erhitzte, verschwand plötzlich bei einer gewissen Temperatur der Meniscus, die Flüssigkeit liess sich von dem Dampf nicht mehr unterscheiden, es war vielmehr die ganze Röhre von einer homogenen Masse ausgefüllt. Dies zeigte sich beim **Aether** bei der Temperatur 200°, beim **Alkohol** bei der Temperatur 259°, beim **Schwefelkohlenstoff** bei der Temperatur 275° und beim **Wasser** bei der Temperatur 362°. CAGNIARD DE LA TOUR schloss daraus, dass die Flüssigkeit bei dieser Temperatur in einen neuen Zustand gerathen sei, den man nach ihm den CAGNIARD DE LA TOUR'schen Zustand genannt hat. Sobald man die Röhre wieder abkühlt, erscheint der Meniscus wieder an der früheren Stelle.



(Ph. 597.)

6) Diese Beobachtung von CAGNIARD DE LA TOUR, die von DRION[2]) auch bei Chloräthyl und schwefliger Säure gemacht wurde, bei 110° und 240°, erfuhr eine wesentliche Aufklärung durch die Versuche, welche ANDREWS[3]) 1869 mit der Kohlensäure anstellte. Nachdem schon THILORIER[4]) gezeigt hatte, dass flüssige Kohlensäure zwischen 0° und 20° sich viermal so stark ausdehnt, wie gasförmige Kohlensäure zwischen denselben Temperaturen, unternahm ANDREWS eine sorgfältige Untersuchung der Abhängigkeit des Volumens von gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen, d. h. er bestimmte die Iso-

---

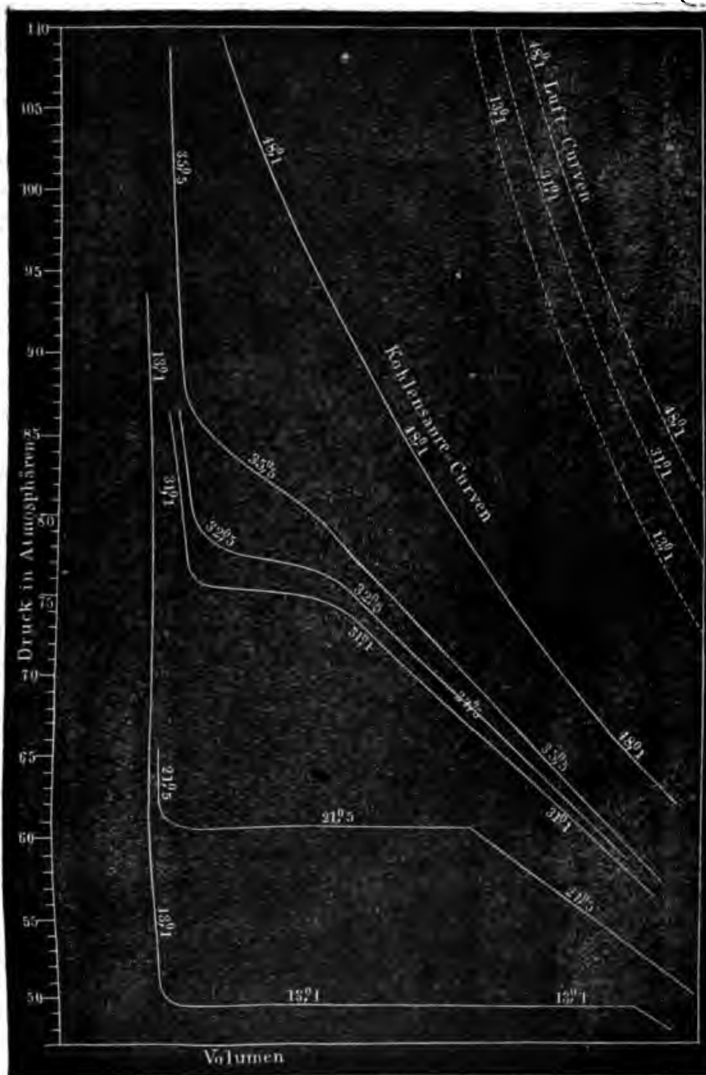
[1]) CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 21, pag. 127. 1822; 22, pag. 140. 1823.

[2]) DRION, Ann. chim. phys. (3) 56, pag. 5. 1859.

[3]) ANDREWS, Phil. Trans. 159 II, pag. 583. 1869; POGG. Ann. Ergänzungsbd. 5, pag. 64. 1871; ferner: Phil. Trans. 166, pag. 411. 1870; 178 A., pag. 45. 1887.

[4]) THILORIER, Ann. chim. phys. (2) 40, pag. 427. 1835.

ermen der Kohlensäure im gasförmigen und flüssigen Zustand. Sein Apparat ist Fig. 597 in der Hauptsache dargestellt. In einer oben geschlossenen capillaren Röhre *r* befindet sich die Kohlensäure, in der anderen *s* Luft, deren Zusammendrückung als Maass für den Druck dient. Die Capillaren setzen sich unten fort Erweiterungen und gehen durch Flanschen in zwei starke Kupferrohre, *A*



(Ph. 598.)

d *B*, welche durch eine Röhre *ab* mit einander verbunden sind. Durch den uck von Wasser, welches unten in *ABab* sich befindet und durch die Schrauben *i* gepresst wird, wird vermittelst der Quecksilberfaden *f* und *g* einerseits die ohlensäure, andererseits die Luft zusammengepresst. Das Volumen der capillaren öhren ist genau ausgemessen. Man findet so, indem man das ganze System f constanter Temperatur hält und für die Luft das MARIOTTE'sche Gesetz als ltig annimmt (resp. die Abweichungen davon in Rechnung zieht), die Drucke d Temperaturen und aus dem gemessenen Volumen bei *r* das entsprechende

Volumen der Kohlensäure. Der Zusammenhang zwischen Druck und Volu ist von Andrews auch graphisch gegeben worden. Er experimentirte bei Temperaturen 17·1°, 21·5°, 31·1°, 32·5°, 33·5°, 48·1° und fand den in Fig. gezeichneten Verlauf. Der geradlinige Theil in der Mitte der unteren Cu giebt die Volumenabnahme während der Verflüssigung bei constantem Dru Dieser geradlinige Theil wird bei höheren Temperaturen immer kleiner verschwindet endlich vollständig. Bei 33·5° findet ein vollkommen contin licher Uebergang der Volumina vom gasförmigen zum flüssigen Theil statt.

7) Diejenige Isotherme, bei welcher der geradlinige Theil gerade schwunden ist, bezeichnete Andrews als die kritische Isotherme. Die entsprechende Temperatur als die kritische Temperatur. Er nahm an, alle späteren Beobachter nahmen ohne Weiteres dasselbe an, dass die kritis Temperatur zugleich diejenige ist, bei welcher in der Cagniard-la Tour'sc Röhre der Meniscus verschwindet. In der That liegen die auf die eine o die andere Weise bestimmten Temperaturen nahe bei einander. Ob sie zusamm fallen, ist eine Frage, die weiter unten erörtert werden wird.

Die kritische Temperatur ist nun nach Andrews diejenige Grenztemperat bei welcher ein Unterschied zwischen dem gasförmigen Zustand und dem dam förmigen eintritt. Unterhalb der kritischen Temperatur kann gasförmige Mate durch genügende Erhöhung des Druckes stets verflüssigt werden, so dass ei direkte fortschreitende Condensation sichtbar ist. Bei diesen Temperaturen wi also die gasförmige Substanz zweckmässig als Dampf bezeichnet. Oberhalb d kritischen Temperatur lässt sich aber eine gasförmige Substanz durch noch so ho Drucke nicht fortschreitend condensiren. Die Substanz behält immer ihr hom genes Aussehen und Verhalten, sie ist und bleibt ein Gas. Es ist in dies Sätzen absichtlich immer von einer fortschreitenden Condensation, von fo schreitender Verflüssigung bei Erhöhung des Druckes und Verkleinerung d Volumens gesprochen. Denn es giebt noch eine andere Art der Verflüssigu die continuirliche, bei welcher aber die Substanz in ihrer ganzen Masse a dem gasförmigen in den flüssigen Zustand übergeführt wird, ohne dass je ei partielle Condensation, eine fortschreitende Condensation stattfindet (s. unte

8) Dämpfe, gesättigte und ungesättigte, können also durch Zufuhr von Wär nicht auf jede beliebige hohe Temperatur gebracht werden. Sobald die Te peratur über die kritische gestiegen ist, ist der Dampf kein Dampf mehr, hat die Eigenschaft der fortschreitenden Condensation bei genügend hoh Druck und Verkleinerung des Volumens verloren. Da nun gesättigte Dämp immer den höchsten Druck bei der betreffenden Temperatur besitzen, so fo daraus, dass der Druck eines Dampfes bei steigender Temperatur nic immer weiter steigen kann, sondern nur bis zu einer Grenze. Der allerhöch Druck, den gesättigter Dampf annehmen kann, ist derjenige, den er bei der kr schen Temperatur besitzt. Denn darüber hinaus giebt es keinen gesättigt Dampf mehr. Diesen höchsten Druck gesättigten Dampfes nennt man d kritischen Druck. Der kritische Druck ist der Druck gesättigten Dampf bei der kritischen Temperatur. Da diejenige Temperatur, bei welcher der sättigte Dampf einen bestimmten Druck besitzt, auch als die dem Druck e sprechende Siedetemperatur bezeichnet wird, so folgt, dass die Sie temperatur, die dem kritischen Druck entspricht, die kritische Temperatur Eine höhere Siedetemperatur als diese kann aber eine Flüssigkeit nicht besitz Denn oberhalb derselben giebt es ja keine Flüssigkeit mehr. Deshalb bezeich man die kritische Temperatur auch als die absolute Siedetemperatur.

9) Wenn man ferner untersucht, welches Volumen die Gewichtseinheit gesättigten Dampfes (etwa 1 *gr*) bei verschiedenen Temperaturen (also auch Drucken) einnimmt, so findet man, dass dieses Volumen stetig abnimmt, wenn die Temperatur steigt. Das Volumen (etwa in *ccm*), welches die Gewichtseinheit (1 *gr*) einnimmt, bezeichnet man, wie erwähnt, als das specifische Volumen des gesättigten Dampfes *s*. Es nimmt also *s* mit wachsender Temperatur immer ab und den kleinsten Werth erlangt *s* für die kritische Temperatur. Dort ist der gesättigte Dampf am meisten zusammengedrückt. Man bezeichnet das specifische Volumen gesättigten Dampfes einer Substanz bei der kritischen Temperatur (und daher beim kritischen Druck) als das kritische Volumen φ. Untersucht man nicht das Volumen, welches 1 *gr* des Dampfes der Substanz einnimmt, sondern das Volumen, welches das Molekulargewicht (1 Grammolekül) einnimmt, untersucht man also das Molekularvolumen, so findet man ebenso, dass gesättigter Dampf ein um so kleineres Molekularvolumen besitzt, je höher die Temperatur ist und dass das kleinste Molekularvolumen der Substanz im gesättigten Dampfzustand bei der kritischen Temperatur vorhanden ist. Man bezeichnet dieses als das kritische Molekularvolumen. Ursprünglich ist das specifische Volumen *s* eines gesättigten Dampfes, also auch das kritische Volumen φ in *ccm* pro 1 *gr* Substanz ausgedrückt. Man kann aber auch — und thut dies oft — es so ausdrücken, dass man als Einheit des Volumens nicht 1 *ccm*, sondern dasjenige Volumen nimmt, welches derselbe Dampf (ungesättigt) bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt, wenn wieder 1 *gr* zu Grunde gelegt wird.

Während das specifische Volumen gesättigten Dampfes *s* stets abnimmt, bis zur kritischen Temperatur, nimmt sein reciproker Werth, d. h. die Dichte δ (bezogen auf Wasser) fortwährend zu. Die Dichte gesättigten Dampfes ist also am grössten bei der kritischen Temperatur. Da man die Dichten der gasförmigen Körper gewöhnlich nicht auf Wasser, sondern auf Luft oder Wasserstoff als Einheit bezieht (Dampfdichte eines Dampfes von bestimmtem Druck, Temperatur, Volumen ist das Verhältniss des Gewichts des in diesem Volumen enthaltenen Dampfes zu dem Gewicht der Luft (oder des Wasserstoffs), welche in demselben Volumen bei demselben Druck und derselben Temperatur enthalten wären), so kann man aus der absoluten Dichte δ des gesättigten Dampfes leicht die Dampfdichte *l* (bezogen auf Luft) oder λ (bezogen auf *H*) berechnen. Die (absolute) Dichte δ eines Dampfes hat bei der kritischen Temperatur den grössten Werth und heisst dort die kritische Dichte.

Das Verhältniss der kritischen Temperatur ϑ zum kritischen Druck π bezeichnet GUYE[1]) als kritischen Coëfficienten $k = \frac{\vartheta}{\pi}$ und bringt ihn in Beziehung zur Molekularrefraction.

Während das specifische Volumen *s* des gesättigten Dampfes fortwährend abnimmt bei steigender Temperatur, nimmt umgekehrt das specifische Volumen σ der Flüssigkeit, welche unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes steht, fortwährend zu mit steigender Temperatur, da die Ausdehnung, welche die Flüssigkeit durch Erhöhung der Temperatur erfährt, weit grösser ist, als die Compression, welche sie durch die Erhöhung des Drucks erfährt. Bei der kritischen Temperatur wird σ gleich *s*, Flüssigkeit und Dampf werden am kritischen Punkt identisch.

[1]) GUYE, Arch. de Gen. (3) 23, pag. 197. 1890; s. HEILBORN, Arch. de Gen. (3) 26, pag. 9, 127. 1891; Beibl. 16, pag. 410.

Den kritischen Zustand fand ANDREWS nicht blos bei der Kohlensäure, sondern auch bei Stickoxydul, Chlorwasserstoffsäure, Ammoniak, Aether, Schwefelkohlenstoff, und schloss daraus, dass es eine allgemeine Eigenschaft der Flüssigkeiten sei, einen solchen kritischen Zustand zu besitzen.

III. Auffassung der kritischen Eigenschaften durch VAN DER WAALS u. A.

10) Aus dieser Allgemeinheit der kritischen Eigenschaften hat dann VAN DER WAALS[1]) geschlossen, dass die Eigenschaften der Gase und die der Flüssigkeiten continuirlich in einander übergehen. In der That kann man ein Gas vollständig zu einer Flüssigkeit verdichten, ohne jemals einen Tropfen zu condensiren. Bringt man nämlich das Gas zuerst auf eine Temperatur, welche oberhalb der kritischen ist und setzt es dort einem starken Druck aus, so bleibt das Gas immer Gas, da es eben oberhalb der kritischen Temperatur ist. Ist der angewendete Druck gross genug, so kann man nun die Substanz (verdichtetes Gas) unter demselben Druck abkühlen bis unter die kritische Temperatur. Dann ist aus der Substanz zweifellos eine Flüssigkeit geworden, ohne dass sich je ein Tropfen condensirt hat. Ebenso kann man umgekehrt eine Flüssigkeit in ein Gas verwandeln, ohne je einen Tropfen Flüssigkeit zu verdampfen.

Durch diese Auffassung kam VAN DER WAALS dazu, seine Gleichung (s. Bd. I, pag. 520)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

welche zunächst für ein Gas die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz darstellen sollte, als auch für die Flüssigkeit als gültig zu betrachten. Die durch diese Gleichung dargestellten Curven entsprechen den Isothermen von ANDREWS oberhalb der kritischen Temperatur unmittelbar. Unterhalb der kritischen Temperatur entsprechen sie ihnen zum Theil, insofern sie wohl den Zustand der ungesättigten Dämpfe und der Flüssigkeit, aber nicht den Zustand der Verdampfung selbst angeben (s. o. pag. 492). Aus den Constanten a und b lassen sich direkt die kritischen Constanten ϑ, π, φ bestimmen und umgekehrt. Es wird nämlich

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb}, \quad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b}, \quad \varphi = 3b,$$

wie oben pag. 491 entwickelt wurde.

11) Die Auffassung von ANDREWS und VAN DER WAALS über die kritische Temperatur als Grenztemperatur ist aber vielfach bezweifelt worden.

Insbesondere ist zunächst das Auftreten und Verschwinden des Meniscus scheinbar einfach erklärt worden. RAMSAY[2]) und unabhängig davon JAMIN[3]) erinnern daran, dass, wie oben erwähnt, bei steigender Temperatur die Dichte der Flüssigkeit stets abnimmt, die Dichte des Dampfes stets zunimmt. Der Meniscus bildet sich nur durch die Differenz der Dichten der beiden an einander grenzenden Flüssigkeiten. Folglich zeigt das Verschwinden des Meniscus nur die Gleichheit der Dichten an, giebt aber kein Anzeichen eines besonderen Zustandes der Materie, oder einer in der Natur der Substanz liegenden Grenzeigenthümlichkeit. Diese auf den ersten Blick sehr bestechende Auffassung ist aber falsch. Denn danach müsste, wie CAILLETET und COLARDEAU[4]) ausführen,

---

[1]) VAN DER WAALS, Continuität, Leipzig 1881.

[2]) RAMSAY, Phil. mag. (5) 16, pag. 118. 1883.

[3]) JAMIN, Compt. rend. 96, pag. 1448. 1883; 97, pag. 10. 1883.

[4]) CAILLETET und COLARDEAU, Journ. de Phys. (2) 8, pag. 389. 1889; Phys. Revue 1, pag. 1. 1892.

bei weiterer Zunahme des Druckes die Flüssigkeit oben in dem Rohre, der Dampf unten erscheinen, was niemals beobachtet wurde. Auch die Einwände von WROBLEWSKI[1]) gegen die ANDREWS'sche Auffassung sind nichts weniger als stichhaltig, wie STOLETOW[2]) in einer interessanten kritischen Arbeit ausführlich gezeigt hat. Unter den Experimenten von CAILLETET und COLARDEAU ist eines, welches besondere Beachtung erheischt. Sie brachten nämlich in ein *O*-förmiges Rohr in den unteren Theil Schwefelsäure und comprimirten darüber Kohlensäure. Die Schwefelsäure stand in beiden Schenkeln gleich hoch. Als sie dann in dem einen Schenkel durch Abkühlung eine Schicht flüssiger Kohlensäure erzeugten (wobei natürlich eine Niveaudifferenz in der Schwefelsäure entstand) und diese dann langsam erwärmten bis zur kritischen Temperatur, so verschwand diese Niveaudifferenz nicht vollständig, sondern es blieb auf der Seite der vergasten Flüssigkeit immer noch ein höherer Druck von 4 *mm* übrig. Wenn diese Beobachtung nicht auf secundären Ursachen beruht, so sagt sie aus, dass die Dichtigkeit der bis zur kritischen Temperatur erhitzten Flüssigkeit noch etwas grösser ist, als die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes. Indess zeigt STOLETOW (l. c.), dass gerade bei den Fragen nach der Dichtigkeit kleine Temperaturschwankungen von grossem Einfluss sind. Uebrigens würde auch der Annahme nichts im Wege stehen, dass gesättigter Dampf in der Nähe der kritischen Temperatur aus einer grossen Zahl von doppelten und mehrfachen Molekülen besteht. Es ist das die Anschauung von RAMSAY[3]) und DE HEEN, der behauptet, dass oberhalb der kritischen Temperatur noch gasogene und liquidogene Moleküle vorhanden sein müssen[4]). Weitere Einwände von CAILLETET und COLARDEAU s. unten.

IV. Methoden zur Bestimmung der kritischen Constanten.

12) Zur Bestimmung der kritischen Temperatur und Substanz haben wir zunächst die beiden Methoden, von denen die erste, die von CAGNIARD LATOUR angewendet wurde, auf der Beobachtang des Verschwindens des Meniscus beruht, während die zweite, von ANDREWS angewendete, diejenige unter den Isothermen heraussucht, bei welchen der geradlinige Theil derselben gerade verschwunden ist.

Die Frage, ob die von ANDREWS durch Beobachtung der Isothermen bestimmte kritische Temperatur übereinstimmt mit der auf optischem Wege durch Beobachtung des Verschwindens des Meniscus bestimmten, ist verschiedentlich verneint worden[5]). Jedenfalls handelt es sich bei beiden Beobachtungsmethoden nur um geringe Unterschiede. Nach GALITZINE (l. c.) indessen sollen sehr bedeutende Unterschiede auftreten[6]).

Bei der optischen Methode muss die Temperatur, bei der der Menicsus gerade verschwindet oder wiedererscheint, etwas unterhalb der kritischen Temperatur liegen, da ein gewisser Dichtigkeitsunterschied zwischen Flüssigkeit

---

[1]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 29, pag. 428. 1886.

[2]) STOLETOW, Phys. Revue (2), pag. 44. 1892.

[3]) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1880.

[4]) Weiteres über die Versuche von CAILLETET u. COLARDEAU, s. DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 24, pag. 96. 1892. — P. GERBER, Progr. der Realschule zu Stargard 1893. — BATTELLI, Nuovo Cim. (3) 33, pag. 22, 57. 1893.

[5]) GALITZINE, Journ. de russ. phys. chem. Ges. (22) 2, pag. 265. 1890; WIED. Ann. 50, pag. 521. 1893; Journ. de Phys. (3) 1, pag. 474. 1892. — s. STOLETOW, l. c., ferner BATTELLI, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 400. 1893.

[6]) S. a. DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 24, pag. 96. 1892.

und Dampf nothwendig ist, um den Schwellenwerth des Auges zu überwinden. Nach der Isothermenmethode ist die ganz genaue Bestimmung der kritischen Temperatur deswegen schwierig, weil ihr Kennzeichen das continuirliche Verlaufen der kritischen Isotherme ist, in welcher der geradlinige Theil vollständig verschwunden ist. Da der geradlinige Theil aber bei den in der Nähe der kritischen Isotherme, aber unterhalb derselben gelegenen Curven schon sehr klein ist, so ist dadurch ein wirklich scharfes Erkennen, welches die kritische Isotherme ist, sehr erschwert.

Im Allgemeinen aber ist die Bestimmung der kritischen Temperatur nach der Isothermenmethode jedenfalls bedeutend sicherer, als die nach der optischen Methode[1]).

13) Eine dritte Methode, um die kritische Temperatur und auch den kritischen Druck von Substanzen zu finden, haben CAILLETET und COLARDEAU[2]) angegeben. Wenn man nämlich eine Röhre mit Flüssigkeit zum Theil füllt und bei Erhöhung der Temperatur stets den Druck des gesättigten Dampfes misst, so erhält man immer dieselbe Curve, die Dampfspannungscurve, wie viel von dem Volumen der Röhre auch von Flüssigkeit eingenommen wird, vorausgesetzt nur, dass in der Röhre nicht etwa bloss Flüssigkeit, oder bloss Dampf vorhanden ist. Kommt man nun zum kritischen Punkt, so hat man als Dampfspannung den kritischen Druck. In diesem Moment verwandelt sich die ganze Flüssigkeit in Dampf. Geht man nun mit der Erhitzung weiter, so zeigt sich, wie CAILLETET und COLARDEAU beobachteten, dass die Curve, welche die Abhängigkeit des Drucks von der Temperatur angiebt, von diesem Punkte aus verschieden verläuft, je nachdem die Flüssigkeitsmenge vor Erreichung des kritischen Punktes grösser oder kleiner war, dass also von diesem Punkte aus die Druckcurven sich fächerartig ausbreiten. CAILLETET und COLARDEAU behaupten, das wäre nicht möglich, wenn wirklich die ANDREWS'sche Vorstellung richtig wäre, dass oberhalb des kritischen Punktes keine Flüssigkeit mehr vorhanden wäre. Vielmehr schliessen sie daraus, dass oberhalb der kritischen Temperatur auch noch Flüssigkeit vorhanden ist, die verdampft. Zunächst nun ist dieser Schluss nicht logisch. Denn wenn auch oberhalb der kritischen Temperatur Verdampfung eintreten würde, so würde der Dampfdruck auch wieder unabhängig vom Volumen der Flüssigkeit und des Dampfes sein. Zweitens aber sieht man, dass gerade umgekehrt diese Beobachtung einen Beweis für die ANDREWS'sche Annahme bildet. War nämlich vor Erreichung der kritischen Temperatur das Volumen der Flüssigkeit das erste Mal grösser als das zweite Mal, so war auch die Menge der angewendeten Substanz das erste Mal grösser als das zweite Mal. Bei Ueberschreitung der kritischen Temperatur haben wir nun ungesättigten Dampf, welcher immer dasselbe Volumen einnimmt. Je grösser aber in gleichem Raum die Menge ungesättigten Dampfes ist, desto grösser ist der Druck. Also ist die Erscheinung, die CAILLETET und COLARDEAU beobachtet haben, direkt ein Beweis dafür, dass der Dampf über der kritischen Temperatur ungesättigt, nicht wie sie annehmen, gesättigt ist. Aus ihrer Beobachtung haben CAILLETET und COLARDEAU ein Mittel entnommen, um die kritische Temperatur und den kritischen Druck von Substanzen zu bestimmen. Sie brauchten eben nur bei verschiedenen Füllungen

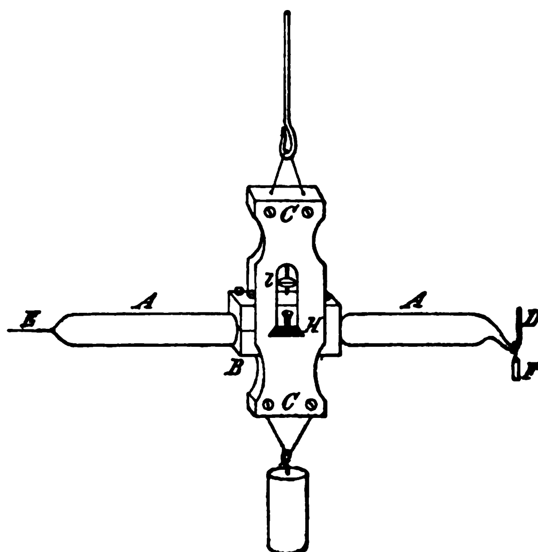
---

1) PELLAT, Journ. de phys. (3) 1, pag. 225. 1890. — ZAMBIASI, Rend. Linc. (5) 1, pag. 423. 1892; 2, pag. 21. 1893; Beibl. 7, pag. 635.

2) CAILLETET und COLARDEAU, Journ. de phys. (2) 10, pag. 233. 1891; Phys. Revue 1, pag. 14. 1892.

des Rohrs die Dampfdruckcurve zu bestimmen und zu untersuchen, von welchem Punkte aus die Curven auseinandergehen. So bestimmten sie die kritische Temperatur und den kritischen Druck für Wasser. Nach GRIMALDI[1]) allerdings, der die Versuche bei Kohlensäure anstellte, soll diese Methode bis auf 5° unsichere Werthe ergeben.

14) Eine vierte Methode zur Bestimmung der kritischen Temperatur hat NADEJDINE[2]) angewandt, welche von besonderem Werth ist für Substanzen, welche an sich gefärbt und dunkel sind, oder welche Glas angreifen. Da nämlich bei der kritischen Temperatur das specifische Volumen der Flüssigkeit gleich dem des Dampfes ist, so construirte NADEJDINE einen Apparat, Differentialdensimeter genannt, welcher diese Gleichheit zu constatiren und dadurch die kritische Temperatur zu bestimmen gestattet. Der Apparat besteht, wie Fig. 599 zeigt, aus einer Röhre *AA* aus Metall oder Glas, welche in die Klammer *B* eingesetzt ist, die selbst auf einer Schneide beweglich ist. Die Röhre ist für sich im Gleichgewicht auf der Schneide, wenn sie leer ist, resp. das Gleichgewicht wird durch passendes Gewichte *F* hervorgebracht. Die Röhre wird dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit zum Theil gefüllt und im Luftbad erhitzt. Die Flüssigkeit dehnt sich zunächst aus und entwickelt Dampf, sobald aber die kritische Temperatur erreicht ist, ist der ganze Raum von homogener Substanz erfüllt und die Röhre muss wieder ins Gleichgewicht kommen. Man soll so die kritische Temperatur auf 0·5° genau bestimmen können. In diesem Apparat untersuchte NADEJDINE Untersalpetersäure, Brom, Jod, Wasser.



(Ph. 599.)

15) Während die Messung der kritischen Temperatur nach der einen oder anderen der angegebenen Methoden[3]) leicht und genau zu bestimmen ist und in der That die verschiedenen Beobachter, wenn sie nur mit reinen Substanzen gearbeitet haben, nicht sehr differente Werthe für ϑ erhalten haben, ist die Messung des kritischen Drucks schon mit grösseren Unsicherheiten behaftet. Diese Unsicherheiten beruhen zum einen Theile auf der Schwierigkeit, die überhaupt die Messung hoher Drucke in sich hat. Wenn man, wie es meistens geschieht, die Drucke durch die Compression von Luft oder Stickstoff misst, so kommt es eben darauf an, dass die Abweichungen der Luft resp. des Stickstoffs vom MARIOTTE'schen Gesetz genau bekannt sind. Da das jetzt namentlich

[1]) GRIMALDI, Rend. Acc. di Roma (5) 1, pag. 79. 1892; Beibl. 16, pag. 347.

[2]) NADEJDINE, Mel. Phys. et Chim. tirés du Bull. de St. Petersbourg 12, pag. 299. 1885; Beibl. 9, pag. 721.

[3]) S. auch Sir W. THOMSON, Nat. 23. pag. 87. 1880; Beibl. 5, pag. 348.

durch die Versuche von AMAGAT der Fall ist, so sind die weiteren Schwierigkeiten bei der Druckmessung die, dass erstens der zu untersuchende Dampfraum vollkommen luftfrei ist, und dass zweitens die benutzte Substanz vollkommen rein sei. Alle Beimischungen fremder Substanzen zeigen sich schädlich, sowie schon bei der Bestimmung des normalen Siedepunkts, so noch viel mehr bei der Bestimmung der kritischen Temperatur, und in noch viel höherem Maasse, wie schon REGNAULT gezeigt hat, bei der Bestimmung der Dampfdrucke, speciell des kritischen Druckes. PICTET[1]) hat die Bestimmung der kritischen Temperatur direkt als ein Reagenz auf die Reinheit der Substanz benutzt. Aus den angeführten Gründen weichen die kritischen Drucke, wie sie von verschiedenen Beobachtern bei (angeblich) derselben Substanz gemessen wurden, zum Theil sehr erheblich von einander ab.

16) Am schwierigsten ist die Bestimmung des kritischen Volumens der Substanzen und damit der kritischen Dichte, und zwar deswegen, weil in der Nähe der kritischen Temperatur das specifische Volumen des Dampfes stark abnimmt, das der Flüssigkeit stark zunimmt. Beobachtet man in der Weise von CAGNIARD LA TOUR, so ist durchaus nicht immer das Volumen der Röhre im Moment des Verschwindens des Meniscus gleich dem kritischen Volumen (nicht pro Gewichtseinheit, sondern für die vorhandene Menge Substanz)[2]). Angenähert ist das nur dann der Fall, wenn der Meniscus ungefähr in der Mitte der Röhre verschwindet. Die Unsicherheiten, die in der Bestimmung des kritischen Volumens φ bestehen, machen sich bei der Isothermenmethode ebenso oder noch stärker fühlbar, weil man nicht mit Sicherheit auf der kritischen Isotherme den Punkt angeben kann, welche der kritische Punkt ist, und weil sich die Volumina in dessen Nähe sehr stark ändern. Es kommt auch dazu, dass die Wirkung der Schwere sich beim kritischen Punkt geltend macht[3]). Ein Hilfsmittel, um dieser Schwierigkeit zu entgehen, hat MATHIAS[4]) angegeben. Er hatte nämlich mit CAILLETET[5]) zusammen beobachtet, dass, wenn man die beobachteten Dichtigkeiten der Flüssigkeiten einerseits und des gesättigten Dampfes andererseits in ein Coordinatensystem einträgt, dessen Abscissen die Temperaturen und dessen Ordinaten eben diese Dichtigkeiten sind, dass man dann zwei Curven erhält, welche gehörig verlängert natürlich am kritischen Punkt in einander übergehen, und welche sich als zwei Stücke einer Parabel erweisen. Dies ist auch von AMAGAT[6]) bei seinen Versuchen mit Kohlensäure bestätigt worden. Zeichnet man nun alle Durchmesser dieser Parabel, indem man die Ordinaten zwischen den beiden Zweigen halbirt, so kommt man durch den Scheitel der Parabel, und dieser ist dann der kritische Punkt, sein Ordinatenwerth ist die kritische Dichte. Eine Bestätigung dieses »Durchmessergesetzes« fand auch S. YOUNG[7]).

V. Beobachtungen der kritischen Constanten. Resultate.

17) Nach der Entdeckung des kritischen Zustandes durch CAGNIARD DE LA TOUR und ANDREWS wurden zunächst einige wenige Substanzen gelegentlich oder direkt auf ihre kritischen Constanten untersucht. Die hauptsächliche Bereicherung

---

1) s. ALTSCHUL, Verh. der phys. Ges. Berlin 14, No. 1, pag. 1.

2) Siehe STOLETOW, l. c., pag. 71.

3) GOUY, Compt. rend. 115, pag. 720. 1891.

4) MATHIAS, Compt. rend. 115, pag. 35. 1890.

5) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 548. 2886.

6) AMAGAT, Compt. rend. 114, pag. 1093 u. 1322. 1892; Phys. Revue 2, pag. 3[illegible]. 1892.

7) S. YOUNG, Phil. mag. (5) 34, pag. 503, 507. 1890.

erer Kenntnisse rührt aber von einer Reihe von russischen Forschern her, unter dem Einfluss von AVENARIUS diese Messungen sehr ausdehnten.

Vorher wurden einige wenige Constanten in einem einfachen Apparat von DENBURG[1]) bestimmt, nämlich die kritische Temperatur für schweflige Säure, ', zu 157—161°, die von Chlor zu 148°, und die von Aethyläther zu 196°.

ANSDELL[2]), der mit dem CAILLETET'schen Apparat die Verflüssigung einiger bstanzen und ihre Dampfspannungen untersuchte, bestimmte die kritischen mperaturen und Drucke für Acetylen und Chlorwasserstoffsäure. Ebenso bemmten HANNAY und HOGARTH[3]) einerseits und RAMSAY[4]) sowie DEWAR[5]) und DER WAALS[6]) andererseits einige kritische Punkte.

18) Die Reihe der russischen Forscher beginnt mit AVENARIUS[7]) und SAJOTEWSKI[8]), der die Dampfspannungen und die kritischen Temperaturen und uck in seinem weiter unten zu beschreibenden Apparat von folgenden Subnzen bestimmte: Aether, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure, Alkohol, Chloryl, Benzol, Aceton, Methylacetat, Aethylacetat, Chloroform, Bromäthyl, ithylamin.

Die Resultate sind in den unten stehenden Tabellen mitgetheilt.

Während dann STRAUSS[9]) sich namentlich mit den Mischungen von Alkohol d Aether, resp. Wasser und Alkohol beschäftigte, führte PAWLEWSKI[10]) eine stematische Untersuchung über die kritischen Temperaturen einer grossen Anhl von organischen Substanzen aus, namentlich von homologen Reihen und n Isomeren durch.

In der ersten Arbeit fand er für die kritischen Temperaturen von folgenden tern folgende Werthe:

	Kritische Temperaturen von				
	Formiat	Acetat	Propionat	n-Butyrat	Isobutyrat
Aethyl .	238·6	239 8	262·7	—	273·6
Methyl .	—	256·5	280·6	304·3	290·4
Propyl .	267·4	282·4	304·8	326·6	316·0
n-Butyl .	—	305·9	—	—	—
Isobutyl .	—	295·8	318·7	—	—
Isoamyl .	304·6	—	—	—	—

In der folgenden Arbeit[11]) dehnte PAWLEWSKI seine Untersuchungen noch auf eine Reihe weiterer Körper aus und fand folgende Werthe

[1]) LADENBURG, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.
[2]) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879; 34, pag. 1882; Chem. News 41, pag. 75.
[3]) HANNAY, u. HOGARTH Proc. Lond. Soc. 30, pag. 278, 474. 1880; 33, pag. 294. 1882.
[4]) RAMSAY, Proc. London Soc. 31, pag. 194. 1880.
[5]) DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 538. 1880.
[6]) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 704. 1880.
[7]) AVENARIUS, POGG. Ann 151, pag. 303. 1874; Beibl. 2, pag. 211. 1878.
[8]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[9]) STRAUSS, J. russ. phys. chem. Ges. 12, pag. 207. 1880; Beibl. 6, pag. 282; ibidem 14, pag. 510. 1882; Beibl. 7, pag. 676.
[10]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2460. 1882; Beibl. 7, pag. 351; Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883; 21, pag. 2141. 1888.
[11]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883; Beibl. 8, pag. 203.

Chlorverbindungen	ϑ
Phosphorchlorür, PCl_3 . . .	285·5
Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 . .	285·3
Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ . .	283
Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ . .	254·5
Allylchlorid, C_3H_5Cl	241
Acetylenreihe C_nH_{2n-2}	
Diallyl, C_6H_{10}	234·4
Weitere Substanzen	
Aethylcrotonat, $C_6H_{10}O_2$ . .	326·0
Toluol, C_7H_8	320·8

Bromverbindungen	ϑ
Aethylbromid, C_2H_5Br . . .	236·0
Aethane, C_nH_{2n+2}	
Isopentan, C_5H_{12}	194·8
Hexan (normal), C_6H_{14} . .	250·3
Alkohole und Aether	
Butylalkohol (normal), $C_4H_{10}O$	287·1
Trimethylcarbinol, $C_4H_{10}O$.	234·9
Isoamylalkohol, $C_5H_{12}O$ . .	306·6
Aethylpropyläther, $C_5H_{12}O$.	233·4
Allyläthyläther, $C_5H_{10}O$ . .	245·0

Stickstoffverbindungen	ϑ
Triäthylamin, $C_6H_{15}N$	267·1
Olefine, C_nH_{2n}	
Amylen, C_5H_{10}	201·0
Octylen, C_8H_{16}	298·6
Diisobutyl, C_8H_{16}	270·8
Säuren	
Essigsäure, $C_2H_4O_2$	321·5
Propionsäure, $C_3H_6O_2$	339·9

Abgesehen von diesem werthvollen Zahlenmaterial glaubte jedoch PAWLEWSKI aus seinen Messungen die Schlüsse ziehen zu können, dass

1) bei homologen Verbindungen die kritischen Temperaturen nur um eine Constante von der normalen Siedetemperatur abweichen, so dass $\vartheta = t + const$ wäre

2) dass isomere Ester gleiche oder nahezu gleiche kritische Temperaturen besitzen.

Doch wurde das erste Gesetz von OSTWALD[1]) und dann von BARTOLI[2]) als nur angenähert gültige Regel erwiesen.

19) Fast gleichzeitig mit PAWLEWSKI untersuchte NADEJDINE[3]) den kritischen Zustand einer Reihe von Substanzen mit demselben Apparat wie SAJOTSCHEWSKI. Er fand folgende Werthe:

Name der Substanz	ϑ	π	Name der Substanz	ϑ	π
Methylenchlorid	245·1		Allylalkohol	271·9	
Aethylenchlorid	289·3		Normalpropylalkohol . . {	258	53·26 Atm.
Methylalkohol	233	69·73 Atm.		254·1	
Isoamylen	191·6	34·0 „	Isopropylalkohol	234 6	53·16 „
Amylen	183		Isobutylalkohol . . .	265·0	48·27 „
Jodamyl	183		Isobutylen	150·7	
Propylen (nach der Methode von BERTHELOT und ST. LUCA bereitet)	90·2		Methyläther	129·6	
			Methyläthyläther	167·7	

[1]) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, I. Aufl. Bd. I.

[2]) BARTOLI, N. Cim. (3) 16, pag. 74. 1885; Beibl. 9, pag. 721. 1883.

[3]) NADEJDINE, Journ. russ. phys. Ges. 14, pag. 157, 536. 1872; 15, pag. 25. 1883; Beibl. 7, pag. 678.

Der Verfasser schliesst daraus, wie schon oben PAWLEWSKI für Homologe, dass die ifferenz von kritischer Temperatur und normalem Siedepunkt für Isomere constant sei.

Mit dem oben beschriebenen (pag. 661) Differentialdensimeter maass NADEJ-INE[1]) auch die kritische Temperatur und das kritische Volumen einiger schwer u behandelnder Körper, nämlich von Untersalpetersäure, Brom, Wasser, Jod.

Eine ausführliche Beschreibung seiner Versuche giebt NADEJDINE an der aten citirten Stelle[2]). Andere russische Experimentatoren waren JOUK[3]), KANNE-IESSER[4]), DJATSCHEWSKI[5]).

20) Unterdess hatte sich, nachdem von den russischen Forschern so reich-altiges Material beigebracht war, das Interesse mehr denjenigen Flüssigkeiten ugewendet, welche man durch Condensation von gewöhnlich gasförmigen Körpern erhält, also denjenigen Flüssigkeiten, deren kritische Temperatur rhältnissmässig oder sehr tief liegt, und zu denen die Kohlensäure, bei der erst der kritische Zustand beobachtet war, gehört. Vom Aethylen war die itische Temperatur durch VAN DER WAALS[6]) zu 9·2°, der kritische Druck zu 8 Atm. mittelst des CAILLETET'schen Apparates bestimmt, für Acetylen = 37°, π = 68 Atm.) und Chlorwasserstoffsäure (ϑ = 51·25, π = 86 Atm.) aren die Werthe durch ANSDELL (s. o.), für Stickoxydul waren sie im ANDREWS-chen Apparat durch JANSSEN[7]) zu ϑ = 36·4°, π = 73·07° bestimmt worden. tzt versuchte man die kritische Temperatur des Sauerstoffs und anderer con-ensirter Gase zu ermitteln. WROBLEWSKI und OLSZEWSKI[8]) zeigten, dass man auerstoff bei — 129·6° noch durch 27·02 Atm. verflüssigen kann, dass also seine itische Temperatur bedeutend höher liegen muss, während Stickstoff und Kohlenoxyd bei — 136° noch nicht zu verflüssigen waren, also eine niedrigere, itische Temperatur besitzen müssen. Solche Messungen führte DEWAR[9]) in em dem CAILLETET'schen ähnlichen Apparat aus, in welchem er die durch ver-mpfendes Aethylen (im Vacuum) erzeugte tiefe Temperatur von weniger als -140° C als untere Temperatur benutzen konnte. So fand er folgende Zahlen r die kritischen Constanten:

	ϑ	π (Atm.)		ϑ	π (Atm.)
ickstoff	—146°	35	Ammoniak . . .	130·0	115·6
uerstoff	—113·0°	50·0	Chlor	141·0	83·9
ethan	— 99·5°	50·0	Schweflige Säure .	155·4	78·9
ethylen	+ 10·1	51·0	Amylen	191·6	33·9
ohlensäure . . .	31·9	77·0	Diäthylamin . . .	220·0	98·7
ethan	35·0	45·2	Chloroform . . .	268·0	54·9
ickoxydul . . .	35·4	75·6	Schwefelkohlenstoff .	277·7	78·1
cetylen	37·0	68·8	Tetrachlorkohlenstoff	282·0	57·6
hlorwasserstoff . .	52·3	86·0	Benzol	291·7	60·4
chwefelwasserstoff .	100·2	92	Wasser	370·0	195·5
ran	61·7	124·0			

[1]) NADEJDINE, Mel. Phys. et chim. tirés du Bull. de St. Petersburg 12, pag. 299. 1885; eibl. 9, pag. 721.

[2]) NADEJDINE, EXNER Rep. 23, pag. 617, 685. 1887.

[3]) JOUK, Beibl. 6, pag. 208. 1882.

[4]) KANNEGIESSER, Beibl. 8, pag. 808. 1884.

[5]) DJATSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 808. 1884.

[6]) VAN DER WAALS, Contin., pag. 100; Beibl. 4, pag. 704. 1881.

[7]) JANSSEN, Inaug.-Diss. LEYDEN 1877; Beibl. 2, pag. 136. 1878.

[8]) WROBLEWSKI und OLSZEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 256. 1883.

[9]) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.

Ebenso untersuchten VINCENT und CHAPPUIS[1]) für viele, auch sehr flüchtige Substanzen die kritischen Temperaturen und Drucke mittelst des CAILLETET'schen Apparates und fanden folgende Werthe:

	ϑ	π		ϑ	π
Chlorwasserstoff . .	51·5	96	Aethylamin . . .	177·0	66
Ammoniak . . .	131·0	113	Chloräthyl . . .	182·5	54
Chlormethyl . . .	141·5	73	Diäthylamin . . .	216	40
Methylamin . . .	155·0	72	Propylamin . . .	218	50
Trimethylamin . .	160·5	41	Triäthylamin . . .	259	30
Dimethylamin . .	163·0	56	Dipropylamin . .	277	31

21) Die weiter folgenden Untersuchungen waren hauptsächlich darauf gerichtet, das vollständige Verhalten der Dämpfe im ungesättigten und gesättigten Zustand bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen, also eine vollständige experimentelle Kenntniss der Isothermen der Dämpfe zu erlangen. In dieser Richtung arbeiteten in England nach dem Vorbild von ANDREWS hauptsächlich RAMSAY und YOUNG, welche eine Reihe von reinen Flüssigkeiten untersuchten, und in Italien BATTELLI. Zum Theil untersuchten sie dieselben Flüssigkeiten. Sie erhielten, indem sie die Grenzisotherme vollständig bestimmten, nicht bloss die kritische Temperatur, sondern auch die kritischen Drucke und Volumina. Sie fanden für:

	RAMSAY und YOUNG[2])		$\varphi \frac{ccm}{gr}$	BATTELLI[3])		$\varphi \frac{ccm}{gr}$
	ϑ	π (mm)		ϑ	π (mm)	
Aether	194·8	27060		197·0°	27184	4·83
Methylalkohol . .	240·0	59760				
Aethylalkohol . .	243·1	47850		241·4°	47348	4·38
Propylalkohol . .	263·7	38120				
Essigsäure . . .	321·6	43400	2·46			
Schwefelkohlenstoff .				273·05°	55380	2·651
Wasser				364·3°	147900	4·812

Durch eine ebensolche, sehr ausführliche Untersuchung der Isothermen bestimmte AMAGAT[4]) die kritischen Constanten der Kohlensäure nochmals genau und fand

$\vartheta = 31·35$ $\pi = 72·9$ Atm. δ (kritische Dichte bezogen auf Wasser) $= 0·464$.

Die Untersuchungen von RAMSAY und YOUNG wurden dann von YOUNG allein fortgesetzt, welcher aber nicht die Isothermen vollständig, sondern nur die Dampfspannungen und die specifischen Volumina einer Reihe von Substanzen bis zur kritischen Temperatur ermittelte, nämlich von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol

[1]) VINCENT und CHAPPUIS, Compt. rend. 100, pag. 12, 16. 1885; Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886; 103, pag. 379. 1886.

[2]) RAMSAY und JOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 57. 1887 (Aether); ibidem, pag. 313 (Methylalkohol); ibidem 176, pag. 123. 1886. (Acthylalkohol); ibidem 180, pag. 137. 1889. (Propylalkohol); Trans. Chem. Soc. 49, pag. 790. 1886 (Essigsäure).

[3]) BATTELLI, Memorie delle Acc. di Torino (2) 40 (Aether); ibidem 41 (Schwefelkohlenstoff und Wasser); ibidem 44 (Aethylalkohol).

[4]) AMAGAT, Compt. rend. 114, pag. 1093. 1892; Journ. de phys. (3) 1, pag. 288. 1892.

nd Fluorbenzol[1]), dann von Kohlenstofftetrachlorid und Zinnchlorid[2]), ferner n einigen Estern[3]).

CAILLETET und COLARDEAU[4]) bestimmten nach ihrer oben (pag. 660) angegebenen Methode die kritische Temperatur des Wassers zu $\vartheta = 365{\cdot}0$ und den kritischen Druck zu 200·5 Atm.

22) Ueber die schwer condensirbaren Gasen, Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd stellten, nachdem deren Verflüssigung gelungen war, weitere Versuche WROBLEWSKI[5]) und OLSZEWSKI[6]) an. Sie fanden hier:

	WROBLEWSKI	OLSZEWSKI
Sauerstoff	$\vartheta = -118{\cdot}0$ $\pi = 50{\cdot}5$ Atm.	$\vartheta = -118{\cdot}8$ $\pi = 50{\cdot}8$
Stickstoff	$\vartheta = -146{\cdot}5$ $\pi = 33{\cdot}0$ „	$\vartheta = -146{\cdot}0$ $\pi = 35{\cdot}0$
Luft	$\vartheta = -140{\cdot}0$ $\pi = 39{\cdot}0$ „	$\vartheta = -140{\cdot}0$ $\pi = 39{\cdot}6$
Kohlenoxyd . . .		$\vartheta = -139{\cdot}5$ $\pi = 35{\cdot}5$

Die Verflüssigung des Wasserstoffs war WROBLEWSKI nicht gelungen, obwohl er bis zu — 182° durch verdampfenden Sauerstoff gelangt war. Er stellte daher eine Untersuchung über die Isothermen des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen an[7]), um genaueren Aufschluss zu erhalten, wo die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegen könne, und glaubte aus seinen Versuchen (s. den Aufsatz »Ungesättigte Dämpfe«), die sich durch die VAN DER WAALS-SARRAU'sche Formel darstellen liessen, entnehmen zu können, dass

$$\vartheta = -240{\cdot}4° \quad \pi = 13{\cdot}3 \text{ Atm.} \quad \varphi = 0{\cdot}00335$$

K. OLSZEWSKI[8]) hat versucht, den Wasserstoff direkt zu condensiren. Er comprimirte Wasserstoff auf 80—140 Atm. und kühlte ihn in verdampfendem Sauerstoff auf 211° ab, ohne dass er sich condensirte. Als er aber dann den Druck langsam erniedrigte, fand er, dass, als der Druck auf 20 Atm. zurückgegangen war, Aufkochen stattfand. Er nahm also an, dass dies der kritische Druck des Wasserstoffs sei. Daraus schloss dann NATANSON[9]) durch Anwendung der Theorie der übereinstimmenden Zustände, dass die kritische Temperatur bei $\vartheta = 236$.

In der That gelang es OLSZEWSKI[10]) durch Messung der bei langsamer Expansion stattfindenden Abkühlung die kritische Temperatur des Wasserstoffs experimentell zu — 234·5° zu bestimmen.

In jüngster Zeit hat OLSZEWSKI[11]) auch das neu entdeckte Argon condensirt und seine kritische Temperatur zu $\vartheta = -121{\cdot}6$, den kritischen Druck zu 50·6 Atm. bestimmt.

---

1) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 55, pag. 486. 1889; 59, pag. 125. 1891.
2) JOUNG, ibidem 59. pag. 511, 903. 1891.
3) JOUNG, Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.
4) CAILLETET und COLARDEAU, Journ. d. phys. (2) 10, pag. 333. 1891.
5) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 91, pag. 696 u. 709. 1883 (Sauerstoff und Stickstoff); idem 97, pag. 1378. 1889 (Stickstoff); ibidem 92, pag. 641. 1885 (Luft); Wien. Ber. 91, pag. 703. 1885.
6) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 940. 1885 (Sauerstoff); Compt. rend. 98, pag. 914. 1884 (Stickstoff); Compt. rend. 99, pag. 133, 706. 1884; (Kohlenoxyd).
7) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1321. 1885.
8) OLSZEWSKI, Auszug der Ak. d. Wissensch. Krakau, Mai 1891. Beibl. 17, pag. 98.
9) NATANSON, OSTWALD Zeitschr. 17, Heft 1. 1895.
10) OLSZEWSKI, WIED. Ann. 56, pag. 133. 1895.
11) OLSZEWSKI, OSTWALD Zeitschr. 16, pag. 380. 1894.

23) Ausser diesen experimentellen Bestimmungen der kritischen Const sind noch vielfache Versuche gemacht worden, dieselben theoretisch zu bestin zum Theil aus der Darstellung der Isothermen durch eine Gleichung vo Form der VAN DER WAALS'schen oder CLAUSIUS'schen, zum Theil durch Berechnı aus der Ausdehnung der Flüssigkeiten. Letztere Beziehungen sind von GULDB und THORPE und RÜCKER[2]) benutzt worden. GULDBERG[3]) hat sogar daraus, unt wissen Annahmen, die kritischen Temperaturen der Metalle bestimmt, die zwi 1000 (Quecksilber) und über 3000° liegen sollen. Die Aufstellungen von T und RÜCKER haben zu vielfachen Diskussionen Anlass gegeben[4]).

VI. Kritischer Zustand gemischter Dämpfe.

a) Dämpfe mit indifferenten Gasen.

24) Durch die Beimischung eines indifferenten Gases wird die kri Temperatur einer Substanz erniedrigt, sodass es nicht möglich ist, in d Falle einen Dampf bei Temperaturen zu condensiren, bei denen sonst Condensation leicht auszuführen ist.

So beobachtete CAILLETET[5]), dass ein Gemisch von 1 Vol. Luft und Kohlensäure erst bei Temperaturen unter 21° flüssig gemacht werden k während reine Kohlensäure bei Temperaturen bis zu 31° sich verflüssigen

Ein Gemisch von 1 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Luft wurde bei 0° durch den Druck von 400 Atm. nicht flüssig. Die kritische Temperatur s also tiefer zu liegen.

Ebenso zeigte ANDREWS[6]), dass ein Gemisch von 3 Vol. Kohlensäur 4 Vol. Stickstoff bei der Temperatur von 7·6° noch durch den Druck 283·9 Atm. nicht flüssig wird, während reine Kohlensäure bei dieser Temp schon durch 42·5 Atm. condensirt wird.

CAILLETET und HAUTEFEUILLE[7]) untersuchten Mischungen von Kohler mit Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Cyan und fanden, dass jede Mis einen bestimmten kritischen Punkt besitzt.

HANNAY[8]) fand, dass die kritische Temperatur durch Beimischung fremden Gases etwas erniedrigt, der kritische Druck aber ganz bedeuten steigert wird. Es verschwand z. B. der Meniscus bei reinem Alkohol be Temperatur 235·47° und dem Druck 67·07 Atm. Als aber Wasserstoff zugen war, verschwand der Meniscus bei 230·8° und dem Druck 163·5 Atm.

Ebenso war bei

	CS_2 rein	CS_2 mit Wasserstoff	CS_2 mit Stickstoff
kritische Temp. ϑ .	277·68°	274·93°	273·12°
kritischer Druck . .	78·14 Atm.	174·54 Atm.	141·45 Atm.

[1]) GULDBERG, Christianic. Vetensk. Forhandl. 1882, Nr 20; Beibl. 7, pag. 350.

[2]) THORPE und RÜCKER, Journ. Chem. Soc. 45, pag. 135. 1884; Beibl. 8, pag Chem. News 49, pag. 189. 1884.

[3]) GULDBERG, OSTWALD Zeitschr. 1, pag. 231. 1887.

[4]) MENDELEJEFF und AVENARIUS, Beibl. 8, pag. 808. 1884. — BARTOLI und STRA Phil. mag. (5) 21, pag. 431; 22, pag. 533. 1886.

[5]) CAILLETET, Journ. de phys. (1) 9, pag. 192. 1880.

[6]) ANDREWS, Phil. Mag. (5) 1, pag. 78. 1876; Phil. Trans. 178 A, pag. 45. 1887.

[7]) CAILLETET und HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 92, pag. 901. 1881.

[8]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 33, pag. 294. 1882.

Ferner bei

	Methylalkohol rein	Methylalkohol u. Wasserstoff	Methylalkohol u. Stickstoff
kritische Temp. ϑ .	232·76°	230·14°	227·12°
kritischer Druck . .	72·85 Atm.	128·60 Atm.	193·40 Atm.

Diese Versuche sind nicht im Einklang mit den obigen von CAILLETET und -DREWS, nach denen man eine sehr bedeutende Erniedrigung von ϑ durch -mischung von Wasserstoff oder Stickstoff erwarten sollte.

b) Gemischte Flüssigkeiten.

25) Wie die kritische Temperatur eines Gemenges von zwei Flüssigkeiten, -ches auch gemengte Dämpfe aussendet, von den kritischen Temperaturen beiden Bestandtheile abhängt, ist zunächst von DEWAR[1]) untersucht worden, -cher fand, dass jedes Gemenge einen besonderen kritischen Punkt besitzt. -ntersuchte Kohlensäure gemischt mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, -er, Stickoxydul, Phosphortrichlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Acetylen, Chlor--erstoff, Brom und auch mit dem festen Campher. Es scheint, dass die -lensäure bei den hohen Drucken Verbindungen mit den beigemischten -pern eingeht. RAMSAY[2]) untersuchte eine Mischung von Benzol und Aether, -USS[3]) Mischungen von Alkohol und Aether. STRAUSS fand dabei das Gesetz, -, wenn α der Procentgehalt des Alkohols und β der Procentgehalt des Aethers -der Mischung ist, wenn ferner ϑ_1 und ϑ_2 die kritischen Temperaturen des -ohols resp. Aethers sind, dass sich dann die kritische Temperatur der -chung einfach nach der Mischungsformel berechnet

$$\vartheta = \frac{\alpha\vartheta_1 + \beta\vartheta_2}{\alpha + \beta}.$$

Auch die Mischungen von Alkohol und Wasser zeigten sich dieser Regel -terworfen, so dass es STRAUSS[4]) dadurch möglich wurde, die kritische Tem--ratur des Wassers, die bis dahin nicht bekannt war, zu $\vartheta = 370°$ zu berechnen. -der That wurde sie später nicht sehr abweichend davon zu 364° bestimmt. -ch die oben erwähnten Beobachtungen von RAMSAY, der für ein Gemisch aus -chen Gewichtstheilen Aether ($\vartheta_1 = 195·5$) und Benzol ($\vartheta_2 = 291·7$) die -itische Temperatur $\vartheta = 240·7°$ fand, stimmt mit der STRAUSS'schen Regel -mlich überein, da diese 243·6 erforden würde.

Die Regel von STRAUSS wurde dann von PAWLEWSKI[5]), der die kritischen -nstanten einer grossen Reihe von einfachen Körpern und Mischungen unter--chte, bestätigt, und sie wird nach ihm häufig als PAWLEWSKI'sche Mischungs--gel citirt.

Indess zeigte ANSDELL[6]), dass die PAWLEWSKI'sche Regel stets zu grosse -erthe für die kritische Temperatur der Mischung giebt. Er untersuchte Mischungen -n Chlorwasserstoffsäure mit x% (Gewichtsprocenten) Kohlensäure mittelst des

1) DEWAR, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 538. 1880.
2) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1880.
3) STRAUSS, Journ. russ. phys. chem. Ges. 12, pag. 207. 1880; Beibl. 6, pag. 282.
4) STRAUSS, Journ. russ. phys. chem. Ges. 14, pag. 510. 1882; Beibl. 7, pag. 676.
5) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 460. 1882; Beibl. 6, pag. 466; Chem. Ber. 15, -. 2460. 1882; Beibl. 7, pag. 351.
6) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. 34, pag. 113. 1882; Beibl. 7, pag. 257.

CAILLETET'schen Apparates und fand folgende Zahlen für die kritische Tempera[tur] und den kritischen Druck π des Gemenges

$x(\%CO_2)$	= 17·18	19·37	25·48	42·44	45·67	74·18	82·14
ϑ	= 47·2	45·5	45·1	39·5	38·0	33·3	32·4
π	= 92·21	80·52	—	80·28	81·35	77·69	77·23 (At

Nach der Regel von STRAUSS-PAWLEWSKI hätten die beobachteten ϑ grösser sein müssen.

26) Diese Frage ist von GALITZINE[1]) wieder aufgenommen worden. Er un[ter]suchte Mischungen von Aceton mit Aether und von Schwefelkohlenstoff Aether. Die kritische Temperatur des Acetons ergab sich zu $\vartheta_1 = 234{\cdot}4°$, des Aethers zu $\vartheta_2 = 191{\cdot}8°$. Die Mischungen hatten folgende kritische Te[mpe]raturen, die mit den nach der STRAUSS'schen Regel berechneten zusammenge[stellt] sind:

Mischungen von Aceton und Aether.

Procentgehalt		ϑ	ϑ nach STRAUSS
Aether	Aceton	beob.	berechnet
0	100	234·4	—
6·6	93·4	230·1	231·6
14·1	85·9	227·3	228·4
30·7	69·3	218·4	221·3
100·0	0	191·8	—

Die beobachteten Werthe sind also stets kleiner, als die nach der Mischun[gs]regel berechneten.

Ebenso ergab sich bei Mischungen von Schwefelkohlenstoff (ϑ_1 = 278 mit Aether Folgendes:

Procentgehalt		ϑ	ϑ nach STRAUSS
Aether	Schwefelkohlenst.	beobachtet	berechnet
0	100	279·6	—
2·6	97·4	275·1	277·3
11·9	88·1	262·3	269·2
28·6	71·4	240·9	254·5
100	0	191·8	—

Hier sind die beobachteten Werthe von ϑ ebenfalls stets kleiner, als nach der Mischungsregel berechneten, in einem Fall sogar um 14°.

27) Die letzte Arbeit, die sich mit dieser Frage beschäftigt, ist die C. G. SCHMIDT[2]).

SCHMIDT fand im Gegentheil, dass die Abweichungen bei den von i[hm] untersuchten Substanzen von der STRAUSS-PAWSLEWSKI'schen Regel nur bedeutend und zwar bald positiv, bald negativ sind, so dass sie sich d[urch] Zersetzung der Substanzen erklären lassen. Er fand folgende Werthe:

[1]) GALITZINE, WIED. Ann. 41, pag. 620. 1890.

[2]) C. G. SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891; Beibl. 16, pag. 412.

Procentgehalt		Kritische Temp. ϑ	
Methylalkohol	Aethylalkohol	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI ber.
0	100	193·5	—
22·83	77·17	200·4	204·5
45·67	54·33	212·1	215·7
52·97	47·03	216·2	219·1
180	0	241·9	—
Propylalkohol	Aether		
100	0	270·5	—
35·16	64·84	224·5	220·6
33·79	66·21	221·2	219·6
19·55	80·45	211·3	208·6
16·37	83·63	203·9	206·1
0	100	193·5	—
Benzol	Aether		
100	0	296·4	—
47·26	52·74	242·3	242·1
36·04	63·96	231·4	230·6
28·36	71·64	224·5	223·7
14·23	85·77	209·9	208·1
0	100·0	193·5	—
Aethylamin	Benzol		
100	0	185·2	—
32·42	67·58	258·3	260·3
0	100	296·4	—
Diäthylamin	Benzol		
100·0	0	223·0	—
73·19	26·81	241·8	242·6
26·26	73·74	277·4	276·4
0	100	296·4	—
Diäthylamin	Aether		
100	0	222·9	—
46·44	53·56	204·9	207·3
30·49	69·51	203·7	202·7
16·57	83·43	200·2	198·6
10·03	89·97	196·9	196·7
0	100	193·8	—
Diäthylamin	Isopentan		
100	0	222·9	—
65·99	34·01	212·5	212·7
35·12	64·88	204·5	203·5
0	100	193·0	—
Propionsäure	Aether		
100	0	337·6	—
24·74	75·26	231·9	229·4
0	100	193·8	—

Procentgehalt		Kritische Temperatur ϑ	
Methylacetat	Aether	Beobachtet	Nach PAWLEWSKI ber.
100	0	235·8	—
58·96	41·04	217·2	218·4
51·19	48 81	211·9	215·1
21·09	78·91	201·9	202·4
13·61	86·39	198 4	199·3
0	100	193·5	—

28) Die PAWSLEWSKI'schen Regel ist also im Wesentlichen bestätigt. Auch f die Luft, als Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff betrachtet, gilt d PAWSLEWSKI'sche Regel. Da die kritische Temperatur von Sauerstoff — 11 die von Stickstoff — 146° ist, so ist die kritische Temperatur der Luft zu — 140 zu erwarten und ist in Wirklichkeit zwischen — 140° und 141° gefunden worde

c) Mischungen von festen Körpern mit Flüssigkeiten über der kritischen Temperatur.

29) Wenn man eine Flüssigkeit, ohne sie molekülweise zu verdampf durch Erhöhung des Druckes und der Temperatur über den kritischen Zust hinausbringt, so dass sie zu einem Gas wird, ohne verdampft zu sein, und m hat in der Flüssigkeit feste Körper aufgelöst, etwa Salze, was geschieht d mit den festen Körpern? Bleiben sie liegen oder lösen sie sich in dem G auf? Da die Flüssigkeit ganz stetig aus dem flüssigen in den gasförmigen Zust übergeführt ist, so ist der Moment nicht einzusehen, in welchem die gelöst Substanzen sich ausscheiden sollten. Diese Frage ist von HANNAY und HOGART in Angriff genommen worden. Sie lösten Schwefel in Schwefelkohlenstoff, fern auch Metallchloride, -bromide, -jodide und organische Substanzen in Alkoh Schwelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, und brachten diese über die kritisch Temperatur hinaus. Dabei ergab sich, dass die festen Substanzen sich nich niederschlagen, sondern in den Gasen gelöst bleiben. Die kritisch Temperatur wird durch die Anwesenheit der festen Körper erhöht. Die Verfass hofften auf diese Weise im Stande zu sein, Kohle gasförmig zu machen un dadurch Diamanten abzuscheiden, allerdings ohne Erfolg. Diese interessante Versuche sind neuerdings mit demselben Resultat von PICTET[2]) wiederholt worden

VI. Tabellen.

Eine sehr ausführliche Zusammenstellung der kritischen Daten ist vo HEILBORN[3]) sowohl in der Zeitschrift von OSTWALD, wie nachher in den Tabelle von LANDOLT und BÖRNSTEIN[4]) gegeben worden. Ein Theil der Angaben in de folgenden Tabellen ist dieser sorgfältigen Zusammenstellung entnommen worden Werthlose Resultate sind fortgelassen worden. Die kritischen Temperaturen ϑ sind in C°, die kritischen Drucke π in Atmosphären, die kritischen Volumina φ in Theilen des Volumens, welches 1 *gr* der Substanz bei 0° und 760 *mm* Druck einnimmt, angegeben, die kritischen Dichten sind auf Wasser von 4° bezogen

[1]) HANNAY und HOGARTH, Proc. Lond. Soc. 30, pag. 178. 1880, pag. 484. 1880.
[2]) PICTET, Compt. rend. 14. Jan. 1895.
[3]) HEILBORN, OSTWALD's Zeitschr. 7, pag. 601. 1891.
[4]) LANDOLT u. BÖRNSTEIN, Physik. chem. Tabell., II. Aufl. 1894.

A. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind.)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
ethylen	37·05	68·0	—	—	Ansdell[1]
ethan	35·0	45·2	—	—	Dewar[2]
ethylen	9·2	58·0	—	—	van der Waals[3]
„	10·1	51·0	—	—	Dewar[2]
„	13·0	—	—	—	Cailletet[4]
„	—	—	0·00569	0·21	Cailletet u. Matthias[5]
moniak . . .	130·0	115·0	—	—	Dewar[2]
„	131·0	113·0	—	—	Vincent u. Chappuis[6]
on	—121	50·6	—	—	Olszewski[7]
or	141·0	83·9	—	—	Dewar[2]
„	148·0	—	—	—	Ladenburg[8]
„	146·0	93·5	—	—	Knietsch[9]
orwasserstoff . .	51·25	86·0	—	—	Ansdell[10]
„ . .	51·50	96·0	—	—	Vincent u. Chappuis[6]
„ . .	52·3	86·0	—	0·61	Dewar[2]
n	124·0	61·7	—	—	Dewar[2]
utylen	150·7	—	—	—	Nadydine[11]
lenoxyd . . .	—141·1	35·9	—	—	Wroblewski[12]
„ . . .	—139·5	35·5	—	—	Olszewski[13]
lensäure . . .	31·1	73·0	—	—	Andrews[14]
„ . . .	31·92	77·0	0·0066	—	Andrews[15]
„ . . .	—	—	0·00428	0·45	Cailletet u. Matthias[5]
„ . . .	31·35	72·9	—	0·464	Amagat[16]
ft	—140·0	39·0	—	—	Olszewski[17]
„	—141·0	39·2	—	—	Wroblewski[18]
than (Sumpfgas) .	—81·8	54·9	—	—	Olszewski[19]
„	—95·5	50·0	—	—	Dewar[2]
opan	97	44	—	—	Olszewski[7]
opylen	90·2	—	—	—	Nadejdine[11]
„	97·0	—	—	—	Nadejdine[11]

1) Ansdell, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879.
2) Dewar, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
3) van der Waals, Beibl. 4, pag. 704. 1880.
4) Cailletet, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.
5) Cailletet u. Matthias, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1886.
6) Vincent u. Chappuis, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
7) Olszewski, Ostw. Zeitschr. 16, pag. 380. 1895.
8) Ladenburg, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.
9) Knietsch, Lieb. Ann. 259, pag. 100. 1890.
10) Ansdell, Chem. News 41, pag. 75. 1880.
11) Nadejdine, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
12) Wroblewski, Wied. Ann. 20, pag. 251. 1883.
13) Olszewski, Wied. Ann. 31, pag. 66. 1887.
14) Andrews, Phil. Trans. 159, pag. 583. 1869.
15) Andrews, Phil. Trans. 166, pag. 421. 1876.
16) Amagat, Compt. rend. 114, pag. 1093. 1892.
17) Olszewski, Compt. rend. 99, pag. 184. 1884.
18) Wroblewski, Wien. Ber. 92, pag. 641. 1885.
19) Olszewski, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.

A. Verflüssigte Gase (Fortsetzung).

(Stoffe, welche unter gewöhnlichen Umständen gasförmig sind)

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Sauerstoff	—118·0	50·0	—	—	WROBLEWSKI [1])
„	—118·8	50·8	—	—	OLSZEWSKI [2])
„	—	—	—	0·6044	WROBLEWSKI [3])
„	—	—	—	0·65	DEWAR [4])
„	—	—	—	0·65	HAUTEFEUILLE u. CAILLET[5])
Schwefelwasserstoff	100·0	88·7	—	—	OLSZEWSKI [6])
„	100·2	92·0	—	—	DEWAR [4])
Schweflige Säure .	155·4	78·9	—	—	SAJOTSCHEWSKI [7])
„ .	159·0	—	—	—	LADENBURG [8])
„ .	156·0	—	—	0·52	CAILLETET u. MATTHIAS[9])
„ .	—	—	0·00587	0·49	CAILLETET u. MATTHIAS[10])
Selenwasserstoff . .	138·0	91·0	—	—	OLSZEWSKI [11])
Siliciumwasserstoff .	—0·5	ca. 100	—	—	OGIER [12])
Stickoxyd	—93·5	71·2	—	—	OLSZEWSKI [13])
Stickoxydul . . .	35·4	75·0	—	—	DEWAR [4])
„ . . .	36·4	73·07	—	—	JANNSSEN [14])
„ . . .	—	—	0·0048	0·41	CAILLETET u. MATTHIAS
Stickstoff	—146·0	33·0	—	—	WROBLEWSKI [1])
„	—146·5	—	—	—	WROBLEWSKI [15])
„	—146 0	35·0	—	—	OLSZEWSKI [16])
„	—	—	—	0·37	HAUTEFEUILLE u. CAILLET
„	—	—	—	0·44	WROBLEWSKI [3])
Untersalpetersäure .	171·2	—	0·00413	0·66	NADEJDINE [17])
Wasserstoff . . .	—234·5	20	—	—	OLSZEWSKI [18])

1) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 91, pag. 696. 1885.
2) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.
3) WROBLEWSKI, Compt. rend. 102, pag. 1010. 1882.
4) DEWAR, Phil. Mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
5) HAUTEFEUILLE u. CAILLETET, Compt. rend. 92, pag. 901 u. 1088. 1881.
6) OLSZEWSKI, Beibl. 14, pag. 896. 1890.
7) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
8) LADENBURG, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1879.
9) CAILLETET u. MATTHIAS, Compt. rend. 104, pag. 1563. 1887.
10) CAILLETET u. MATTHIAS, Compt. rend. 94, pag. 1563. 1882.
11) OLSZEWSKI, Beibl. 14, pag. 896. 1890.
12) OGIER, Compt. rend. 88, pag. 236. 1876.
13) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 940. 1885.
14) JANNSSEN, Beibl. 2, pag. 136. 1878.
15) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1378. 1888.
16) OLSZEWSKI, Compt. rend. 98, pag. 914. 1884.
17) NADEJDINE, Beibl. 9, pag. 721. 1885.
18) OLSZEWSKI, WIED. Ann. 56, pag. 133. 1895.

B. Anorganische Flüssigkeiten
(soweit sie nicht schon in A enthalten sind).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
. . . . . .	302·2	—	0·00605	1·18	NADEJDINE[1])
niumchlorid .	276·9	38·0	—	—	NILSON u. PETTERSON[2])
. . . . . .	über 400°	—	—	—	NADEJDINE[1])
orchlorür . .	285·5	39·6	—	—	PAWLEWSKI[3])
elkohlenstoff	275·0	77·8	0·0096	—	CAGNIARD DE LA TOUR[4])
„	272·96	77·9	—	—	HANNAY u. HOGART[5])
„	277·68	78·14	—	—	HANNAY[6])
„	271·8	74·1	—	—	SAJOTSCHEWSKI[7])
„	273·05	72·868	0·009011	0·377	BATTELLI[8])
„	276·0	—	—	—	AVENARIUS[9])
ichlorid . .	230·0	—	—	—	MENDELEJEFF[10])
. . . . . .	358·1	—	0·001874	0·429	NADEJDINE[1])
. . . . . .	364·3	194·61	0·003864	0·208	BATTELLI[8])
. . . . . .	365·0	200·5	—	—	CAILLETET u. COLARDEAU[11])
rachlorid . .	318·7	39·58	—	—	YOUNG[12])

C. Fettsäuren.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
iure . . .	321·5	—	—	—	PAWLEWSKI[13])
. . .	321·65	57·1	0·0066	0·3514	YOUNG[14])
onsäure . . .	339·9	—	—	—	PAWLEWSKI[15])
„ . . .	337·6	—	—	—	SCHMIDT[16])

---

[1]) NADEJDINE, Beibl. 9, pag. 721. 1885.
[2]) NILSON u. PETTERSON, OSTWALD's Zeitschr. 1, pag. 38. 1887.
[3]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[4]) CAGNIARD DE LA TOUR, Ann. chim. phys. (2) 22, pag. 411. 1821.
[5]) HANNAY u. HOGART, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1880.
[6]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.
[7]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[8]) BATTELLI, Mem. Acc. Torino (2) 41, 1890.
[9]) AVENARIUS, POGG. Ann. 151, pag. 303. 1874.
) MENDELEJEFF, Chem. Ber. 17, pag. 302. 1884.
) CAILLETET u. COLARDEAU, Journ. de phys. (2) 10, pag. 333. 1891.
YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 911.
PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1892.
YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 903, s. Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1893.
SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891.

D. Alkohole, Glykole, Aldehyde, Ketone.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylalkohol . .	232·76	72·85	—	—	HANNAY [1])
" . .	239·95	78·5	—	0·2705	RAMSAY u. YOUNG
" . .	233·0	69·73	—	—	NADEJDINE [3])
" . .	240·2	—	—	—	SCHMIDT [4])
Aethylalkohol . .	234·3	62·1	—	—	SAJOTSCHEWSKI
" . .	234·6	65	—	—	HANNAY u. HOGAR
" . .	235·47	67·07	—	—	HANNAY [1])
" . .	234·3	—	—	—	SCHMIDT [4])
" . .	243·6	62·76	0·00713	0·2750	RAMSAY u. YOUN
" . .	241·4	63·61	—	0·2283	BATTELLI [8])
Propylalkohol . .	254·2	—	—	—	NADEJDINE [3])
" . .	256·0	53·26	—	—	NADEJDINE [3])
" . .	261·0	—	—	—	DE HEEN [9])
" . .	263·7	50·16	0·00968	0·2752	RAMSAY u. YOUN
" . .	265·8	—	—	—	SCHMIDT [4])
Isopropylalkohol .	234·6	53·1	—	—	NADEJDINE [3])
" .	233·0	—	—	—	DE HEEN [9])
Butylalkohol . . .	287·1	—	—	—	PAWLEWSKI [11]
" . . .	270·5	—	—	—	DE HEEN [9])
Isobutylalkohol . .	265·0	48·27	—	—	NADEJDINE [3])
Trimethylcarbinol .	234·9	—	—	—	PAWLEWSKI [11]
Isoamylalkohol . .	306·6	—	—	—	PAWLEWSKI [11]
" . .	306·9	—	—	—	SCHMIDT [4])
Allylalkohol . . .	271·9	—	—	—	NADEJDINE [3])
Formal	223·6	—	—	—	PAWLEWSKI [11]
Acetal	254·4	—	—	—	PAWLEWSKI [11]
Aldehyd	181·5	—	—	—	VAN DER WAALS
Aceton	232·3	52·2	—	—	SAJOTSCHEWSKI
"	237·5	60·0	—	—	SAJOTSCHEWSKI
"	234·4	—	—	—	GALITZINE [13])
"	246·1	—	—	—	AVENARIUS [14])

[1]) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.
[2]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 321. 1887.
[3]) NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
[4]) SCHMIDT, OSTWALD's Zeitschr. 8, pag. 646. 1891.
[5]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[6]) HANNAY u. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1880.
[7]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 177, pag. 156. 1886; s. Phil. mag. (5) 34, pag. 50
[8]) BATTELLI, Mem. Torino (2) 44. 1893.
[9]) DE HEEN, Recherches. Paris 1888.
[10]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. Trans. 180, pag. 156. 1889; s. Phil. mag. (5) 35, pag. 50
[11]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[12]) VAN DER WAALS, Continuität 1881, pag. 168.
[13]) GALITZINE, WIED. Ann. 41, pag. 620. 1891.
[14]) AVENARIUS, POGG. Ann. 151, pag. 303. 1874.

E. Aether und Ester

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
. . . .	129·6	—	—	—	Nadejdine [1])
ither . .	167·7	—	—	—	Nadejdine [1])
. .	168·4	46·27	0·00873	0·307	Nadejdine [2])
. . . .	190·0	36·9	—	—	Sajotschewski [3])
. . . .	191·8	—	—	—	Galitzine [4])
. . . .	192·6	—	0·01287	—	Avenarius [5])
. . . .	195·5	—	—	—	Strauss [6])
. . . .	196·0	—	—	—	Ladenburg [7])
. . . .	193·7	—	—	—	Schmidt [8])
. . . .	194·4	35·61	0·01344	0·2631	Ramsay u. Young [9])
. . . .	197·0	35·768	0·01584	0·208	Battelli [10])
läther .	233·4	—	—	—	Pawlewski [11])
ier . .	245·0	—	—	—	Pawlewski [11])
at . .	212·0	61·65	—	—	Nadejdine [2])
. .	214·0	—	—	0·3494	Young [14])
iat . .	230·0	48·7	—	—	Sajotschewski [3])
. .	233·1	49·16	0·00975	0·315	Nadejdine [2])
. .	238·6	—	—	—	Pawlewski [12])
. .	235·3	—	—	0·3232	Young [14])
iat . .	260·8	42·7	0·01203	0·305	Nadejdine [2])
. .	267·4	—	—	—	Pawlewski [12])
. .	260·5	—	—	—	de Heen [13])
miat . .	278·2	38·29	0·01472	0·2879	Nadejdine [2])
it . . .	302·6	84·12	0·01710	0·282	Nadejdine [2])
niat . .	304·6	—	—	—	Pawlewski [12])
at . . .	229·8	57·6	—	—	Sajotschewski [3])
. . . .	232·9	47·54	0·00960	0·32	Nadejdine [2])
. . . .	235·8	—	—	—	Schmidt [8])
. . . .	339·8	—	—	—	Pawlewski [12])
. . . .	233·7	—	—	0·3255	Young [14])
tat . . .	239·8	42·3	—	—	Sajotschewski [3])
. . . .	249·5	39·65	0·01222	0·2993	Nadejdine [2])
. . . .	256·5	—	—	—	Pawlewski [12])
. . . .	250·1	—	—	0·3081	Young [14])

Nadejdine, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
Nadejdine, Exner Rep. de Phys. 23, pag. 639. 1887.
Sajotschewski, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
Galitzine, Wied. Ann. 43, pag. 620. 1891.
Avenarius, Pogg. Ann. 151, pag. 303. 1874.
Strauss, Beibl. 6, pag. 282. 1888.
Ladenburg, Chem. Ber. 11, pag. 818. 1878.
Schmidt, Lieb. Ann. 261, pag. 266. 1891.
Ramsay u. Young, Phil. Trans. 178, pag. 91. 1887; s. Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 1892.
Battelli, Mem. Torino (2) 40. 1889.
Pawlewski, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
Pawlewski, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883.
de Heen, Recherches. Paris 1888.
Young, Phil. mag. (5) 32, pag. 507. 1892.

E. Aether und Ester (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Propylacetat	276·3	34·8	0·01464	0·29	NADEJDINE [1])
"	282·4	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Butylacetat	305·9	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Isobutylacetat . .	288·3	31·4	0·01717	0·281	NADEJDINE [1])
"	295·8	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Methylpropionat . .	255·7	39·88	0·01224	0·300	NADEJDINE [1])
" . .	262·7	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
" . .	261·0	—	—	—	DE HEEN [3])
" . .	257·4	—	—	0·3123	YOUNG [4])
Aethylpropionat . .	272·4	34·64	0·01482	0·286	NADEJDINE [1])
" . .	280·6	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
" . .	279·5	—	—	—	DE HEEN [3])
Propylpropionat . .	304·8	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
" . .	290·5	—	—	—	DE HEEN [3])
Isobutylpropionat .	318·7	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Methylbutirat	278·0	36·02	0·01455	0·291	NADEJDINE [1])
Aethylbutirat	292·8	30·24	0·01744	0·276	NADEJDINE [1])
"	304·3	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Propylbutirat	326·6	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Methylisobutirat . .	273·6	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Aethylisobutirat . .	290·4	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
" . . .	286·4	30·13	0·01749	0·276	NADEJDINE [1])
Propylisobutyrat .	316·0	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Methylvalerat	293·7	31·5	0·01728	0·278	NADEJDINE [1])
Aethylvalerat	297·0	—	—	—	DE HEEN [3])
Aethylcrotonat . .	336·0	—	—	—	PAWLEWSKI [2])

F. Kohlenwasserstoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Acetylen	37·05	68·0	—	—	ANSDELL [5])
Diallyl	234·4	—	—	—	PAWLEWSKI [6])
Methan (Sumpfgas)	−81·8	54·9	—	—	OLSZEWSKI [7])
"	−95·5	50·0	—	—	DEWAR [8])
Aethan	35·0	45·2	—	—	DEWAR [8])
Isopentan	194·8	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
"	193·0	—	—	—	SCHMIDT [9])
Hexan	250·3	—	—	—	PAWLEWSKI [2])
Diisobutyl	270·8	—	—	—	PAWLEWSKI [2])

1) NADEJDINE, EXNER's Rep. de Phys. 23, pag. 639. 1887.
2) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 16, pag. 2633. 1883.
3) DE HEEN, Recherches Paris 1888.
4) YOUNG, Phil. mag. (5) 32, pag. 507. 1892.
5) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. 29, pag. 209. 1879.
6) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
7) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 350. 1885.
8) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
9) SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891.

F. Kohlenwasserstoffe (Fortsetzung).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
n	9·2	58·0	—	—	VAN DER WAALS[1])
. . . .	10·1	51·0	—	—	DEWAR[2])
. . . .	13·0	—	—	—	CAILLETET[3])
. . . .	—	—	0·00569	0·21	CAILLETET u. MATTHIAS[4])
n	90·2	—	—	—	NADEJDINE[5])
. . . .	97·0	—	—	—	NADEJDINE[5])
len	150·7	—	—	—	NADEJDINE[5])
. . . .	201·0	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
en	191·6	33·9	—	—	NADEJDINE[5])
n	298·6	—	—	—	PAWLEWSKI[6])

G. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluorverbindungen (der Fettreihe).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
ethyl . . .	141·5	73·0	—	—	VINCENT u. CHAPPIUS[7])
ethyl . . .	44·9	62·0	—	—	COLLIE[8])
hyl	182·5	54·0	—	—	VINCENT u. CHAPPIUS[7])
. . . .	184·0	—	—	—	SAJOTSCHEWSKI[9])
hyl	226·0	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
ropyl . . .	221·0	49·0	0·00982	—	VINCENT u. CHAPPIUS[7])
lorid . . .	240·7	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
enchlorid . .	245·1	—	—	—	NADEJDINE[5])
enchlorid . .	283·0	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
„ . .	288·4	53·0	0·00982	—	NADEJDINE[10])
idenchlorid .	250·0	50·0	0·00982	0·419	NADEJDINE[10])
„ .	254·5	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
oform . . .	260·0	54·9	—	—	SAJOTSCHEWSKI[9])
kohlenstoff . .	277·9	58·1	—	--	HANNAY u. HOGARTH[11])
„ . .	282·51	57·57	—	—	HANNAY[12])
„ . .	283·15	44·97	—	0·5558	YOUNG[13])
„ . .	285·3	—	—	—	PAWLEWSKI[6])
„ . .	284·9	—	—	—	SCHMIDT[14])

1) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 704. 1880.
2) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.
3) CAILLETET, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.
4) CAILLETET u. MATTHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1886.
5) NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.
6) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2423. 1882.
7) VINCENT u. CHAPPUIS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
8) COLLIE, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 110. 1889.
9) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
10) NADEJDINE, EXNER's Rep. d. Phys. 23, pag. 639. 1887.
11) HANNAY u. HOGARTH, Proc. Roy. Soc. 30, pag. 178. 1886.
12) HANNAY, Proc. Roy. Soc. 32, pag. 294. 1882.
13) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 1891, pag. 911; s. Phil. mag. (5) 32, pag. 503. 1892.
14) SCHMIDT, LIEB. Ann. 266, pag. 266. 1891.

H. Stickstoffverbindungen (der Fettreihe).

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Methylamin . . .	155·0	72·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
Dimethylamin . .	163·0	56·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
Trimethylamin . .	160·0	41·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
Aethylamin . . .	177·0	66·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
" . . .	185·2	—	—	—	SCHMIDT[2])
Diäthylamin . . .	216·0	40·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
" . . .	220·0	38·7	—	—	SAJOTSCHEWSKI[3])
" . . .	223·0	—	—	—	SCHMIDT[2])
" . . .	222·8	—	—	—	KANNEGIESSER[4])
Triäthylamin . . .	259·0	30·0	—	—	VINCENT und CHAPPU
" . . .	267·1	—	—	—	PAWLEWSKI[5])
Propylamin . . .	218·0	50·0	—	—	VINCENT und CHAPP
Dipropylamin . .	277·0	31·0	—	—	VINCENT und CHAPP

I. Aromatische Stoffe.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Benzol	280·6	49·5	—	—	SAJOTSCHEWSKI[3])
"	291·5	60·5	—	—	RAMSAY[6])
"	288·5	47·9	0·00981	0·3037	YOUNG[7])
"	296·4	—	—	—	SCHMIDT[2])
Chlorbenzol . . .	360·7	44·62	0·01175	0·3661	YOUNG[7])
Brombenzol . . .	397·0	44·62	—	0·4857	YOUNG[7])
Jodbenzol	448·0	—	—	0·5838	YOUNG[7])
Fluorbenzol . . .	286·55	44·62	—	0·3543	YOUNG[7])
Toluol	320·8	—	—	—	PAWLEWSKI[5])

K. Sonstige organische Flüssigkeiten.

	ϑ	π	φ	δ	Beobachter
Kohlenoxysulfid . .	105·0	—	—	—	ILOSVAY[8])
Thiophen	317·3	47·7	—	—	PAWLEWSKI[9])

[1]) VINCENT u. CHAPPUIS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 58. 1886.
[2]) SCHMIDT, OSTWALD's Zeitschrift 8, pag. 646. 1891.
[3]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[4]) KANNEGIESSER, Beibl. 8, pag. 808. 1884.
[5]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 15, pag. 2463. 1882.
[6]) RAMSAY, Proc. Roy. Soc. 31, pag. 194. 1881.
[7]) YOUNG, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 507. 1889; Phil. mag. (5) 34, pag. 503. 18
[8]) ILOSVAY, Chem. Ber. 15, pag. 1186. 1882.
[9]) PAWLEWSKI, Chem. Ber. 21, pag. 2141. 1888.

GRA

Verflüssigung von Gasen.

I. Allgemeines. Aeltere Versuche.

1) Da gasförmige Körper sich von Dämpfen nur dadurch unterscheiden, erstere den Zustand einer Substanz oberhalb der kritischen Temperatur, ere ihn unterhalb der kritischen Temperatur darstellen, so folgt ohne Weiteres, ein gasförmiger Körper nur dann überhaupt zu einer Flüssigkeit condensirt len kann, wenn man die Temperatur, bei der die Verflüssigung vorgenommen len soll, so wählt, dass sie unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Bei : Temperatur, die dieser Bedingung genügt, ist die Verflüssigung an sich lich, vorausgesetzt, dass die Temperatur nicht auch unterhalb des Schmelz- tes liegt. In diesem letzteren Falle wird der gasförmige Körper nicht flüssig, ern sofort fest. Doch ist in Bezug auf die sonstigen Vorgänge kein wesent- r Unterschied zwischen der Ueberführung eines Gases in den festen und in flüssigen Zustand.

Da der Druck des gesättigten Dampfes über einer Flüssigkeit um so höher e höher die Temperatur ist, der Dampfdruck aber bei der Condensation wunden werden muss, so folgt, dass zur Condensation eines Gases ein um öherer Druck nöthig ist, je weniger tief die gewählte Condensationstempe- ist. Der grösste Druck ist nothwendig zur Verflüssigung bei der kritischen peratur.

Um also Körper zu verflüssigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur (bei peraturen über 0°) gasförmig sind, hat man zwei verschiedene Fälle zu unter- den, nämlich 1) den Fall, dass die kritische Temperatur des Körpers über egt, und 2) dass sie unter 0° liegt. Im ersten Fall ist eine Verflüssigung)° möglich, eventuell unter hohem Druck, im zweiten Fall ist sie bei noch ohem Druck unmöglich. Die Verflüssigung im zweiten Fall wird erst dann ich, wenn man das Gas so weit abkühlt, die Temperatur so erniedrigt, dass unterhalb der kritischen Temperatur liegt. Je tiefer man die Temperatur- drigung ausführt, desto geringeren Druck braucht man zur Verflüssigung.

2) Schon bevor man Kenntniss von dem kritischen Zustand der Körper :, wurde erkannt — und FARADAY handelte auch danach — dass man die hnlich gasförmigen Körper durch combinirte Wirkung von Abkühlung und k in den flüssigen Zustand überführen könnte.

Die Abkühlung konnte man zuerst nur durch Eis bewirken, oder durch mischungen aus Schnee und Kochsalz, die eine Temperatur von ca. — 32° zu chen gestatten. Als man dann gelernt hatte, die Kohlensäure zu verflüssigen gefunden, dass diese sich bei plötzlicher Ausdehnung so stark abkühlt, sie erstarrt, konnte man den Kohlensäureschnee, der eine Temperatur von hat[1]), als ein mächtiges Abkühlungsmittel benutzen, als welches es zuerst FARADAY angewandt wurde. Gewöhnlich bringt man den Kohlensäureschnee ether, um eine kalte Flüssigkeit zu haben, die bequemer als Kältebad zu tzen ist. (Ueber die in der letzten Zeit verwendeten Kältemittel für sehr tiefe peraturen, Aethylen, Sauerstoff, Stickstoff, Luft im flüssigem Zustand s. w. unten.

3) Was den Druck anbetrifft, den man auf die Gase ausüben muss, so wird ihn gewöhnlich durch mechanische Mittel, nämlich durch eine Druckpumpe

---

[1]) S. die neuen Versuche von VILLARD u. JARRY, Journ. de phys. (3) 4, pag. 515. 1895.

erzeugen. FARADAY[1]) hat aber eine andere, in vielen Fällen anwendbare, seh einfache Methode angegeben.

Er brachte diejenigen chemischen Substanzen, aus welchen durch Erhitzen das betreffende Gas frei wird, in ein starkwandiges gebogenes Rohr, an das eine Ende derselben. Er erhitzte dieses Ende, bis das Gas entwich, und kühlte das andere Ende des Rohres durch eine Kältemischung ab. Das entwickelte Gas übt von selbst mit dem Fortschreiten seines Freiwerdens einen immer grösseren Druck aus und durch die Verbindung von Druck und Abkühlung condensirt es sich von selbst zu einer Flüssigkeit, oder, wenn die Temperatur tief genug ist, sogar zu einem festen Körper. Auf diese Weise gelang es FARADAY, Chlor, Aethylen, Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff zu Flüssigkeiten zu conden-siren, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelwasser-stoff, Chlorwasserstoff, Stickoxydul, Cyan und Ammoniak sogar fest zu machen. THILORIER[2]) erzeugte auf dieselbe Weise mehrere Kilogramm feste Kohlensäure.

4) Indess wendet man gewöhnlich zur Erzeugung des Drucks mechanische Mittel, Druckpumpen, an, schon weil man dadurch leicht die Möglichkeit hat, die Drucke zu messen. Dies that auch FARADAY[3]), indem er die Gase meist durch eine Pumpe in einen Recipienten unter 10 Atm. Druck brachte und dann durch eine zweite Pumpe sie bis auf 50 Atmosphären comprimirte und zugleich abkühlte. Als Kältemittel benutzte er Kohlensäure mit Aether. Auf diese Weise verflüssigte er alle Gase, bis auf 6, welche seitdem eine Zeit lang als permanente Gase betrachtet wurden. Die Drucke, unter denen die Verflüssigung bei den verschiedenen Temperaturen vor sich geht, sind in fol-gender Tabelle enthalten. Die Zahlen sind hier nur roh interpolirt angegeben. Die genauen Zahlen s. im Aufsatz »Gesättigte Dämpfe«. In der letzten Spalte sind zugleich die kritischen Temperaturen nach den neuesten Bestimmungen an-gegeben (s. oben pag. 673.)

	Druck in Atmosphären					
Temperatur	Aethylen	Kohlen-säure	Stickoxydul	Chlorwasser-stoff	Schwefel-wasserstoff	Arsenwasser-stoff
—87·2	—	—	1·0	—	—	—
—73·3	9·3	1·8	1·8	1·8	1·0	—
—56·7	12·5	5·3	4·1	4·0	1·6	1·1
—40·0	17·0	11·1	8·7	7·7	2·9	2·3
—28·9	21·2	16·3	13·3	10·9	4·2	3·5
—12·2	31·7	26·8	22·9	17·7	7·2	6·2
— 1·1	42·5	37·2	31·1	25·3	9·9	8·7
+ 4·4	—	—	—	30·7	11·8	10·0
kritische Temp.	+10·1°	+31·35°	+36°	+51·5°	+100°	?

Einige andere Gase, die sich auch bei höheren Temperaturen noch leic condensiren lassen, sind schweflige Säure, Cyan, Ammoniak.

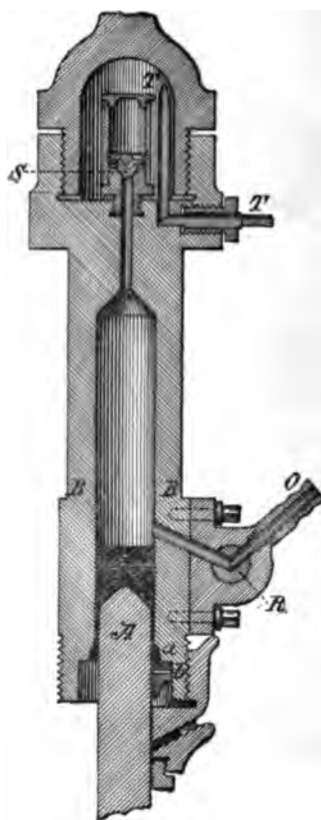
[1]) FARADAY, Phil. Trans. 1823.

[2]) THILORIER, Ann. chim. phys. 60. 1834.

[3]) FARADAY, Phil. Trans. 1849.

Temperatur	Druck in Atmosphären		
	Schwefl. Säure	Cyan	Ammoniak
−18·0	0·7	1·2	2·5
0·0	1·5	2·4	4·4
+ 4·4	1·8	2·8	5·0
+32·0	4·3	6·2	11·0
+38·0	5·1	7·3	—
kritische Temp.	+156°	+124°	+130·5°

5) Nach diesen Versuchen von FARADAY blieben bloss die 6 Gase Sauerstoff, :kstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd, Sumpfgas (Methan) übrig, welche ı bei den bis dahin benutzten tiefen Temperaturen selbst unter den höchsten ıcken nicht condensiren liessen. Es war namentlich NATTERER[1]), der diese 'suche fortsetzte. Er construirte eine grosse Compressionspumpe, durch che er die Gase leicht in einem Metallcylinder auf 1000 Atm. comprimiren konnte (s. Bd. I, . 508). Es gelang ihm aber selbst bei so hohen ıcken nicht, eins von den 6 Gasen flüssig zu :hen. Die Pumpen für Gase haben jetzt im ıentlichen die Einrichtung, welche in Fig. 600 gestellt ist. In dem Cylinder *B* bewegt sich ein mpel *A* auf und ab, gewöhnlich durch ein roti-des Rad getrieben, das mit der Hand oder ch eine Maschine bewegt wird. Beim Hinunter-en saugt der Stempel durch die Röhre *O* aus :m Gasometer das Gas an, welches comprimirt den soll. Beim Hinaufgehen schliesst er die fnung von *O* selbsthätig durch den Hahn *R*, ıprimirt das Gas und erzeugt dadurch einen hen Druck, dass das Ventil *S* gehoben wird, :hes nun dem Gas durch die Röhre *T* den Zu-g zu dem Gefäss, in welchem es comprimirt den soll, gestattet. Beim Zurückgehen des bens *A* schliesst sich das Ventil wieder. Auf ıe Weise kann man, wenn die Wände des Re-enten nur stark genug sind, beliebig hohe Gas-:ke hervorbringen.



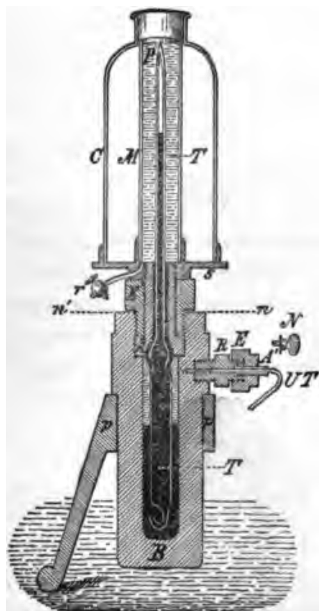
(Ph. 600.)

Weit einfacher aber werden die zur Verflüssigung kleinen Quantitäten nöthigen hohen Drucke ugt durch eine hydraulische Presse, wie sie CAILLETET[2]) für seine Experimente benutzt de. CAILLETET stellte sich die Aufgabe, die flüssigung von Gasen, in durchsichtigen Glasgefässen zu bewirken. Zu dem :ck benutzte er eine hydraulische Presse, durch welche er Wasser mittelst :s Rohres *UT* in einen Recipienten *B* (Fig. 601) einpumpte. Der Recipient ein starker Stahlcylinder. Durch einen eingeschraubten Deckel wurde der sapparat *TT* in den Hohlraum eingesetzt, dessen unterer Theil in Quecksilber

1) NATTERER, POGG. Ann. 62, pag. 132. 1844.

2) CAILLETET, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 138. 1878.

tauchte und vermittelst der unteren Oeffnung von diesem erfüllt war, während der obere Theil in eine Capillare mit der Spitze *P* ausging. Der Glasapparat wird zuerst mit dem zu verflüssigenden Gase gefüllt. Durch die Pumpe wird das Quecksilber in *T* hinaufgedrückt und comprimirt das Gas in der Capillare immer mehr. Die Capillare ist mit einem Mantel *M* umgeben, der Wasser oder eine Kältemischung enthält, und aussen noch einmal von einer Glasglocke umgeben. Man kann so die Verflüssigung in der Capillare *T* direkt sehen. Von der Pumpe aus geht ein Rohr zunächst zu einem Manometer, um den Druck zu messen.



(Ph. 601.)

Bei den späteren Versuchen hat CAILLETET das Verflüssigungsrohr *T* zweckmässig doppelt gebogen, so dass der Theil, in dem die Gase sich condensiren, abwärts gerichtet ist Fig. 602 zeigt die von CAILLETET benutzte Anordnung der Pumpe, die durch den Hebel *L* betrieben wird, des Manometers *M*, des Rohres *UT*, durch welches Wasser in den eigentlichen Apparat *B* gedrückt wird, und des Glasgefässes *TT* mit umgebogener Capillare *O* in ihm. Die Capillare *O* wird in passende Kältemischungen getaucht.

6) Mittelst dieses Apparates studirte CAILLETET[1]) im Jahre 1879 die Verflüssigung des Acetylens, welches eine sehr bewegliche, ungefärbte Flüssigkeit ergiebt. Es ist leichter als Wasser, löst sich stark in Wasser und löst selbst Paraffin und andere Fettkörper auf. Es verflüssigt sich bei folgenden Drucken

bei	+ 1°	unter	48	Atm.
„	+ 2·5	„	50	„
„	+ 10	„	63	„
„	+ 18	„	83	„
„	+ 25	„	94	„

Diese Zahlen für die Drucke sind, wie sich nachher zeigte, zu gross. Schon bei diesen Beobachtungen bemerkte CAILLETET, dass, wenn man Acetylen bei Temperaturen und unter Drucken comprimirt, bei denen es noch nicht flüssig ist, dass man dann durch plötzliches Nachlassen des Druckes das Gas flüssig machen kann. Diese Beobachtung führte ihn nachher zur Verflüssigung einiger der permanenten Gase.

Ferner verflüssigte er in diesem Apparat Stickoxydul[2]), bei welchem aber seine Druckangaben vollkommen falsch sind.

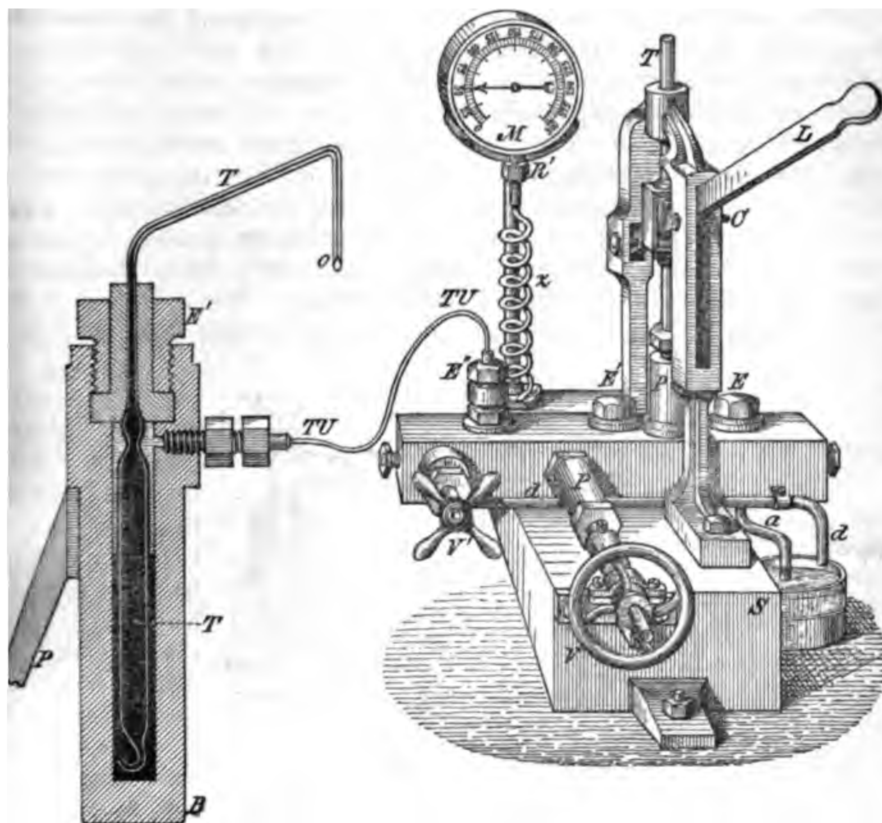
Denselben Apparat benutzten OGIER, ANSDELL, ILOSVAY, VINCENT und CHAPPUIS, HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS zu ihren Versuchen.

OGIER[3]) verflüssigte Siliciumwasserstoff. Bei 0° blieb dieser noch bei

---

1) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 851. 1879.
2) CAILLETET, ibid., pag. 1016. 1879.
3) OGIER, Compt. rend. 88, pag. 236. 1879.

0 Atm. gasförmig, während er sich bei — 1° unter dem Druck von 100 Atm. flüssigen liess, bei — 5° war der Druck von 70 Atm., bei — 11° der Druck n 50 Atm. zur Verflüssigung nöthig. ILOSVAY[1]) verflüssigte im CAILLETET'schen parat Kohlenoxydsulfid. ANSDELL[2]) verflüssigte das Acetylen und untersuchte ne Dämpfe auch bei verschiedenen Temperaturen. Er fand viel kleinere



(Ph. 602).

hlen für die Condensationsdrucke als CAILLETET. Ebenso untersuchte er die lorwasserstoffsäure[3]).

Mit dem CAILLETET'schen Apparat comprimirten HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS[4]) ı Gemisch von Sauerstoff uud Ozon bis zum Drucke von 125 Atm., und zwar flüssigen Aethylen, wodurch es auch unter 100° abgekühlt wurde. Das Ozon ldete in der Capillare einen blauen Schein, und bei plötzlichem Nachlassen s Druckes bildete sich am Boden der Capillare ein intensiv blauer Tropfen, r langsam, selbst unter Atmosphärendruck, verdampft und einen himmelblauen ımpf bildet.

---

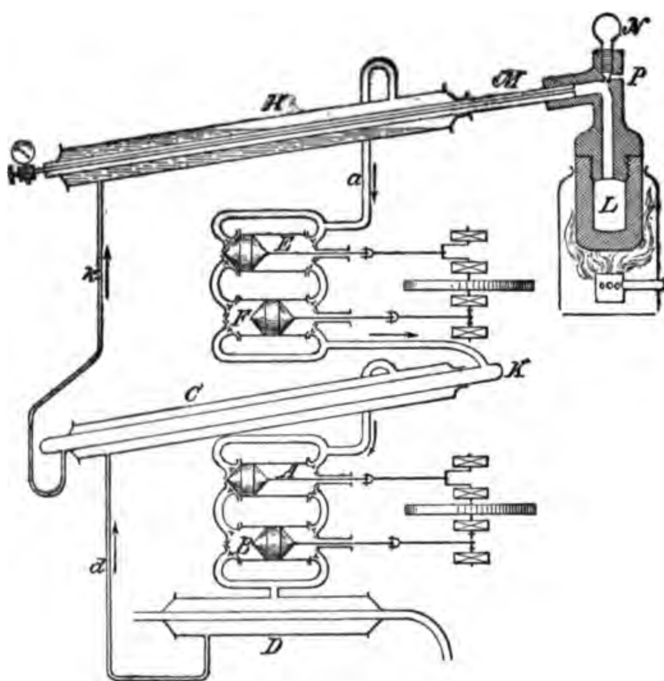
1) ILOSVAY, Bull. soc. chim. 37, pag. 294. 1882.
2) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. Lond. 29, pag. 209. 1879.
3) ANSDELL, Chem. News 41, pag. 75. 1880.
4) HAUTEFEUILLE und CHAPPUIS, Compt. rend. 94, pag. 1249. 1890.

II. Versuche von CAILLETET und PICTET.

7) Die Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs, Kohlenoxyds und an auch des Wasserstoffs gelang zu gleicher Zeit, fast an demselben Tage, CA in Paris und RAOUL PICTET in Genf. Die Anzeige ihrer gelungenen V wurde von beiden Experimentatoren an demselben Tage der Pariser Ak gemacht.

CAILLETET hatte, wie oben erwähnt, bei der Compression des Acetyl Beobachtung gemacht, dass, wenn dasselbe bei einer beliebigen Ten unter einen Druck gebracht wurde, der zur Verflüssigung nicht ausreicht dann eine plötzliche Entspannung des Gases, ein plötzliches Nachlass Drucks die Substanz sofort flüssig macht. Es beruht das natürlich darau durch die plötzliche (adiabatische) Ausdehnung das Gas abgekühlt wi seine Temperatur sich dadurch so erniedrigt, dass bei dieser niedrigen ratur der nun vorhandene Druck schon zur Verflüssigung ausreicht. Bal dieser Beobachtung am Acetylen wendete CAILLETET[1]) dieses Verfahı comprimirten Sauerstoff und auf Kohlenoxyd an.

Er brachte diese Gase auf eine Temperatur von 29° und unter einen von 300 At bei sie noch mig blieben. dann den plötzlich er te, zeigte s Nebel von fl Sauerstoff re lenoxyd. gelang es ihr darauf, Sti zu verflüssig er zuerst be unter einen von 200 A bracht und ausgedehnt Auch bei W stoff glau Spuren eines gesehen zu Luft liess si so leicht wi stoff und S verflüssigen.



(Ph 608.)

8) Während so von CAILLETET die flüssigen Gase nur in der For Nebels erhalten wurden, gelang es PICTET, sie gleich in der Form eine nuirlichen Flüssigkeit zu erhalten, wenn auch nur für kurze Zeit. Der von PICTET war viel complicirter als der von CAILLETET, leistete aber auc

1) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1210. 1879.

2) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1270. 1879.

PICTET[1]) erzeugt die niedrige Temperatur, welche zur Verflüssigung des Sauerstoffs nöthig ist, dadurch, dass er das Rohr, welches den Sauerstoff unter hohem Druck enthält, abkühlt, indem er flüssige Kohlensäure oder Stickoxydul unter niedrigem Drucke verdampft. Die flüssige Kohlensäure stellt er sich aber selbst her, indem er gasförmige Kohlensäure durch verdampfende schweflige Säure abkühlt und zugleich comprimirt. Sein Apparat bestand daher aus drei Theilen und ist in Fig. 603 schematisch abgebildet. Der untere Theil zeigt die Apparate, die zur Verflüssigung und Verdampfung der schwefligen Säure dienen. Die flüssige schweflige Säure befindet sich in dem Rohr *C* und wird durch eine Saug- und Druckpumpe *AB* aus *C* abgesogen und in den Condensator *D* hineingepresst, wo sie durch kaltes Wasser wieder condensirt wird und durch das Rohr *d* wieder nach *C* hinaufsteigt. Der Process geht continuirlich fort und die Temperatur der schwefligen Säure in *C* sinkt dadurch bis auf — 65° oder sogar —75°.

In dem Rohr *C* liegt ein anderes *K*, welches nun als Condensator für gasförmige Kohlensäure dient. Die flüssige Kohlensäure befindet sich nämlich in dem Rohr *H*, ihre Dämpfe werden dort ebenso durch das Rohr *a* vermittelst der Saug- und Druckpumpe *EF* abgesogen und in *C* hineingedrückt, wo die Dämpfe wieder condensirt werden und von wo sie durch *k* nach *H* zurückgehen. Durch diese Verdampfung unter niedrigem Druck wird die Temperatur in *H* bis auf — 130° erniedrigt. Liess PICTET in diesem zweiten Cyklus statt der Kohlensäure vielmehr Stickoxydul cirkuliren, so erniedrigte sich die Temperatur von *H* sogar auf — 140°.

In dem Rohr *H* liegt nun wieder ein Rohr *M*, welches mit dem starkwandigen Recipienten *L* verbunden ist und hinten einen engen Hahn und ein Manometer trägt. In dem Recipienten *L* wird durch Erhitzen von chlorsaurem Kali Sauerstoff erzeugt, welcher, da er im geschlossenen Gefäss sich entwickelt, immer stärkeren Druck (bis 526 Atm. in einem Versuch) entwickelt. Sobald der zu der Umgebungstemperatur gehörige Verflüssigungsdruck erreicht ist, condensirt sich der Sauerstoff in dem ganzen Rohr *M*, da die Temperatur von — 130° unter der kritischen Temperatur des Sauerstoffs liegt. Durch Oeffnen des Hahnes kann man den flüssigen Sauerstoff in die Atmosphäre hinaustreten lassen. Der Sauerstoff ist schwach bläulich. Die Verflüssigungsdrucke waren angeblich

t	*P*
—130°	273 Atm.
—140°	252 „

Nach neueren Versuchen sind diese Druckangaben aber viel zu hoch, der kritische Druck des Sauerstoffs (bei — 118°) ist nicht höher als 50 Atm. PICTET machte denselben Versuch auch mit Wasserstoff. Er erzeugte den Wasserstoff durch Erhitzen von ameisensaurem Kali und Aetzkali und setzte ihn einem Druck von 150 Atm. bei — 140° aus. Sobald der Wasserstoff in die Atmosphäre hinausgelassen wurde, also plötzlich ausgedehnt wurde, wodurch eine Temperatur sich ausserordentlich erniedrigen musste, glaubte PICTET einen dunklen, stahlblauen Flüssigkeitsstrahl zu erkennen, der bald aufhörte, aber ein Prasseln, wie von Eisstücken, an dem Boden ergab. Der Klang der auffallenden Stücke soll metallähnlich gewesen sein. Doch wird die Richtigkeit dieser Beobachtungen von OLSZEWSKI (s. unten) bezweifelt.

1) PICTET, Compt. rend. 85, pag. 1214, 1220. 1877; Journ. de Gen. 11. Jan. 1878; Arch de Gen. 61, pag. 16—106. 1878; Compt. rend. 86, pag. 37, 106. 1878.

III. Versuche zur Erzeugung grösserer Mengen von flüssigen Gasen und Studium ihrer Eigenschaften.

9) Nachdem so die schwer coerciblen Gase flüssig gemacht waren, wenn auch nur in geringen Quantitäten und für kurze Zeit, gingen die Bemühungen dahin, Einrichtungen und Methoden zu finden, durch welche es gelänge, grössere Quantitäten verflüssigter Gase für längere Zeit zu erhalten, zum Theil um deren Eigenschaften zu studiren, zum Theil, um die durch sie erzeugten tiefen Temperaturen zu wissenschaftlichen Untersuchungen zu benutzen.

Da sich durch die Experimente von CAILLETET und PICTET gezeigt hatte, dass von den 4 Gasen Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff der Sauerstoff sich am leichtesten condensiren lasse, die wenigst tiefe Temperatur zur Condensation erfordere, so erstrebte man zunächst die dauernde Verflüssigung des Sauerstoffs. Das Mittel dazu bestand darin, durch ein womöglich unter Atmosphärendruck stehendes verflüssigtes Gas eine so tiefe Temperatur zu erzeugen, dass sie tiefer wäre als die kritische Temperatur des Sauerstoffs, sodass man dadurch den Sauerstoff durch Anwendung passenden Druckes zu einer statischen Flüssigkeit condensiren könnte.

Die erste Frage war also die nach den passenden Kältemitteln. CAILLETET[1]) untersuchte diese Fragen zuerst weiter und studirte das Aethylen als Kältemittel. Dessen normaler Siedepunkt ist etwa bei — 102·4, sodass er nicht ausreicht, um die kritische Temperatur des Sauerstoffs (— 118°) erreichen zu lassen. Sonst aber hat flüssiges Aethylen sehr angenehme Eigenschaften, da es sich in Gefässe giessen lässt und langsam in ihnen siedet. CAILLETET wollte auch das Methan[2]) anwenden, dessen normale Siedetemperatur tiefer ist. Bevor er jedoch zum Abschluss seiner Untersuchungen kam, nahmen WROBLEWSKI und OLSZEWSKI[3]) diese Versuche mit dem CAILLETET'schen Apparat auf. Ihre Neuerung, die zum Ziele führte, war die, dass sie das Aethylen nicht bei Atmosphärendruck anwendeten, sondern unter geringerem Druck verdampfen liessen, eine Methode, welche schon FARADAY mit bestem Erfolg bei der festen Kohlensäure angewendet hatte. Dadurch gelang es ihnen, die Temperatur des Aethylenbades bedeutend zu erniedrigen. Sie maassen die Temperatur mit einem Wasserstoffthermometer und fanden, dass Aethylen, wenn es unter dem Druck von 25 *mm* Hg siedet, die Temperatur — 136° C. hat. Als sie in ein solches Bad — die Anwendung der Luftpumpe zur Druckverminderung bringt natürlich Complikationen in der experimentellen Anordnung hervor — das umgebogene Rohr des CAILLETET'schen Apparates brachten, in welchem Sauerstoff von etwas mehr als 20 Atmosphären sich befand, verflüssigte sich dieser glatt. Er bildet eine durchsichtige, äusserst bewegliche, schwach bläuliche Flüssigkeit. Die Drucke, die zur Verflüssigung nöthig sind, sind

Temp.	— 135·8	— 134·8	— 133·4	— 131·6	— 129·6
Druck	22·2	23·18	24·4	25·85	27·02 Atm.

Bei höheren Temperaturen steigen die Drucke rasch. WROBLEWSKI[4]) bestimmte bald darauf die Dichte des flüssigen Sauerstoffs — aus der Menge des angewendeten Gases und dem Volumen der erzeugten Flüssigkeit — und

---

[1]) CAILLETET, Compt. rend. 94, pag. 1224. 1882.

[2]) CAILLETET, Compt. rend. 98, pag. 1565; 99, pag. 213. 1881.

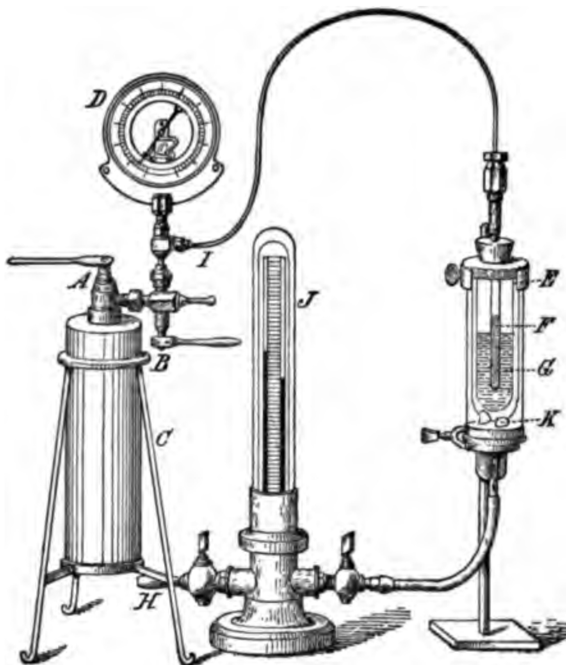
[3]) WROBLEWSKI und OLSZEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 243. 1883.

[4]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 20, pag. 860. 1883.

d bei — 130°, also ca. 27 Atm. den Werth 0·899. Stickstoff, Luft und hlenoxyd liessen sich in diesem Apparat noch nicht dauernd condensiren.

10) Das Princip der Verdampfung von Aethylen (oder auch Stickoxydul) er niedrigem Druck zur Erzeugung tiefer Temperaturen, um Sauerstoff zu ndensiren, wurden bald darauf auch von DEWAR[1]) angewendet. DEWAR hat n von ihm construirten Apparat zu vielfachen Untersuchungen benutzt.

Der Apparat ist in Fig. 604 angegeben. Der Sauerstoff, welcher verflüssigt rden soll, befindet sich, auf 150 Atm. comprimirt, in der Flasche *C*. Von rt kann er durch einen hn *A* und durch das pferrohr *I* in das Consationsrohr *F* treten, welches aus Glas besteht und einem Kautschukstöpsel befestigt ist. Das Consationsrohr befindet sich Innern des Glasrohres *G*, lches flüssiges Aethylen, te Kohlensäure, oder ssiges Stickoxydul entlt. Die Dämpfe dieser bstanzen werden durch e Luftpumpe, die bei *H* bunden wird (*I* ist das nometer für die Luftnpe), abgesaugt und umllen, wenn sie aus der ssigkeit austreten, zuchst das Rohr *G* von sen. Zur Vermeidung des schlagens durch Wassernpf sind bei *K* Chlorciumstücke angebracht. Das Condensationsrohr *F* ist 5 *mm* weit und hat eine ndstärke von 3 *mm*. Zur Condensation in Aethylen unter 25 *mm* Druck nügt ein Druck von 20—30 Atm. Zur Condensation in fester Kohlensäure er flüssigem Stickoxydul braucht man Drucke von (angeblich) 80—100 Atm.[2]), er man muss den Sauerstoff adiabatisch expandiren, was durch Oeffnung des hnes *B* geschehen kann.



(Ph. 604.)

11) Nach ihren ersten gemeinschaftlichen Versuchen arbeiteten WROBLEWSKI nd OLSZEWSKI getrennt in der gleichen Richtung. WROBLEWSKI[3]) konnte bald arauf durch eine besser wirkende Luftpumpe den Druck des flüssigen Aethylens tatt bis auf 25 *mm* Hg jetzt bis auf 10 bis 9·5 *mm* Hg erniedrigen und erreichte dadurch Temperaturen, die bis — 152° C. heruntergingen. Darin lässt sich Sauerstoff natürlich leicht verflüssigen. WROBLEWSKI[4]) machte nun die Anordnung, dass

[1]) DEWAR, Phil. mag. (5) 18, pag. 210. 1884.

[2]) Diese Angabe ist falsch, da der kritische Druck des Sauerstoffs nur 50 Atm. beträgt.

[3]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25, pag. 371. 1885.

[4]) WROBLEWSKI, Compt. rend. 97, pag. 1553. 1883.

er in dem Rohr, in welchem er Sauerstoff flüssig gemacht hatte (durch Aethy den Druck erniedrigte, sodass der Sauerstoff unter Atmosphärendruck oder ı niedrigerem Druck verdampfte, und in dieser so erzeugten noch tieferen Tei ratur condensirte er andre Gase. Bei diesen Versuchen benutzte er zur 1 peraturmessung sowohl ein Wasserstoffthermometer, wie auch ein Thermoelei aus (galvanoplastischem) Kupfer und Neusilber. Beide gaben bei gehöı Vorsichtsmaassregeln übereinstimmende Werthe. Durch Vermehren oder mindern des Drucks in dem Kältebad konnte er die Temperatur erhöhen verringern und konnte so in dem verflüssigten Gas den Moment beobac wo die ganze Flüssigkeit in den CAGNIARD-LATONI'schen Zustand übergeht, den kritischen Zustand passirt.

Es ergab sich für Stickstoff die kritische Temperatur zu 146·35°, der krit Druck zu 32·08 Atm.

Bei tieferen Temperaturen waren folgende Drucke P in Atmosphärer Verflüssigung des Stickstoffs nöthig.

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—146·35	32·08 (krit. Zustand)	—154·59	18·38
—151·85	23·48	—158·42	14·82

Ebenso ergab sich, dass die kritische Temperatur des Kohleno $\vartheta = -141·1°$ und der kritische Druck 34·9 Atm. betrug. Bei andern Dr hatte Kohlenoxyd folgende Siedetemperaturen.

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—143·33	30·98	—155·80	15·98
—148·46	22·76	—157·45	14·22
- 151·37	19·32		

Bei 1 Atm. Druck ist der Siedepunkt des Kohlenoxyds — 190°.

Die Siedetemperaturen des Sauerstoffs unter verschiedenen Drucken v folgende:

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—125·2	41·15	—140·46	23·28
—130·1	34·86	—145·2	17·20
—135·1	29·46		

Die kritische Temperatur des Sauerstoffs ist — 118°, der kritische I 50 Atm.

Bei 740 *mm* Druck siedet der Sauerstoff bei — 181·5° C.

12) Durch Verdampfen der so verflüssigten Gase unter niedrigem I der Atmosphäre, also unter der Luftpumpe, konnte nun WROBLEWSKI die peraturen wesentlich erniedrigen und die Gase zum Theil zum Erstarren br

So ergab sich bei Sauerstoff:

t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)
—181·5	740	—195·13	59
—190·0	160	—200·4	20

Der Sauerstoff bleibt bis zu dieser tiefen Temperatur stets flüssig OLSZEWSKI noch viel weiter).

Der Stickstoff gab im Vacuum folgende Resultate:

t	P (*mm* Hg)
—193	740
—201·25	100

Bei 60—70 *mm* Druck und der zugehörigen Temperatur — 203° erstarrt er Stickstoff. Fester Stickstoff zeigt dann folgende Temperaturen und Drucke.

t	P (*mm* Hg)
—204	60
—206	42

Für Kohlenoxyd ergab sich die Siedetemperatur $t =$ — 190 bei $P =$ 735 *mm*. erner

t	P (*mm*)
—197·5	160
—198·83	100

Bei 100—90 *mm* Druck und der zugehörigen Temperatur — 199° erstarrt as Kohlenoxyd und zeigt dann folgende Werthe:

t	P (*mm*)
—201·5	60
—201·6	40

Die sehr tiefen Temperaturen ergaben am Wasserstoffthermometer schon nige Abweichung gegen das Thermoelement.

Die Luft wurde natürlich in dieser tiefen Temperatur auch leicht flüssig. re kritische Temperatur ist ca. — 142°, ihr kritischer Druck 37·8 Atm. Indess erhält sich die Luft nicht wie eine einfache Flüssigkeit, was sie ja auch nicht t[1]). Lässt man die flüssige Luft unter Atmosphärendruck (ca. — 198°) verampfen, so verdampft der Stickstoff als flüchtigere Flüssigkeit in verhältnissässig grösserer Menge als der Sauerstoff. Daher wird die Luft von selbst beim erdampfen immer ärmer an Stickstoff, also sauerstoffreicher.

13) Die Ueberführung des Wasserstoff in eine Flüssigkeit und zwar in tatischem Zustand beschäftigte WROBLEWSKI vielfach. In dynamischem Zustand - durch plötzliche Ausdehnung — erhielt er schon 1885 Wasserstoff flüssig, ber in statischem Zustand war er nicht zu erhalten. Da auch die Zustandsleichungen zunächst keinen sichern Anhaltspunkt gaben, wie tief die kritische emperatur des Wasserstoffs liege, so studirte WROBLEWSKI[2]) die Abweichungen es Wasserstoffs vom MARIOTTE-schen Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen . darüber den Aufsatz: Ungesättigte Dämpfe). Aus diesen Versuchen schloss er, ass die kritische Temperatur etwa — 240·4°, der kritische Druck etwa 13·3 Atm. in würde. Er hatte Versuche vor, um diese tiefe Temperatur durch Wasserstoff lbst zu erhalten. Vermuthlich wollte er das eigentliche Condensationsgefäss in n andres stellen, in welchem der Wasserstoff durch adiabatische Ausdehnung abkühlt wurde. Diese Versuche kamen durch seinen Tod nicht mehr zur Ausführung.

14) OLSZEWSKI[3]), der zuerst mit WROBLEWSKI zusammen gearbeitet hatte, hrte diese Untersuchungen dann parallel mit WROBLEWSKI allein weiter. Er

[1]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 26, pag. 134. 1885.

[2]) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1321. 1885.

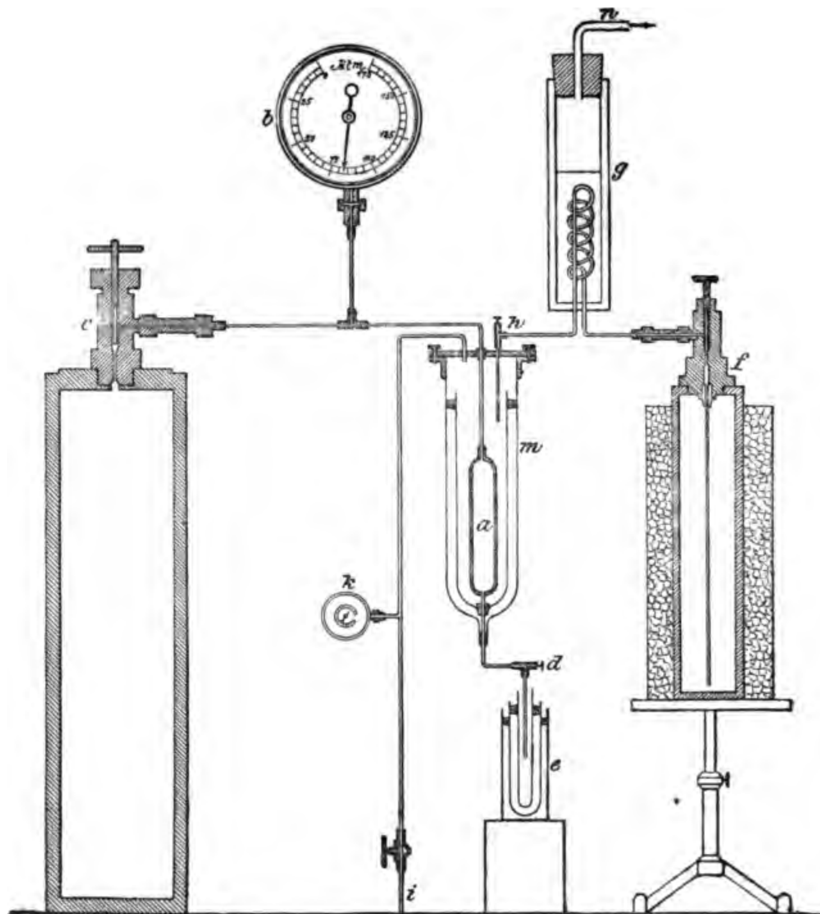
[3]) OLSZEWSKI giebt Phil. mag. (5) 39, pag. 188. 1895 einen zusammenfassenden Bericht er seine Arbeiten.

benutzte auch zuerst flüssiges Aethylen, welches im Vacuum bei — 150° verdampfte, als Kältemittel, und verflüssigte darin Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Methan. Er benutzte dann einen Apparat[1]), in welchem er flüssigen Sauerstoff als Kältemittel anwendete, und durch welchen er Stickstoff, Kohlenoxyd, Stickoxyd und Sumpfgas zum Frieren brachte, durch Erniedrigung des Drucks resp. der Temperatur. Sauerstoff wurde aber selbst bei — 211° bis — 220° nicht fest. Durch Verdampfung von festem Stickstoff bei 4 *mm* Druck erhielt er die tiefste erreichte Temperatur von — 225°. In diesen tiefen Temperaturen brachte er zur Verflüssigung und zum Erstarren:

Chlor, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff, Aethylen. Siliciumtetrafluorid konnte nicht in den flüssigen, sondern nur in den festen Zustand gebracht werden. Ferner brachte er zum Erstarren: Methylalkohol, Aethylalkohol, Amylalkohol, Aethyläther, Schwefelkohlenstoff, Phosphortrichlorid.

Zur Messung der Temperaturen benutzte er immer ein Wasserstoffthermometer. Er giebt an, dass das Wasserstoffthermometer bis unter — 200° richtige Resultate liefere, was aber den Angaben von Wroblewski widerspricht.

15) Um grössere Quantitäten Sauerstoff oder Luft flüssig zu machen und den



(Ph. 605.)

[1]) Olszewski, Wied. Ann. 31, pag. 58. 1883.

Sauerstoff unter normalem Druck als Kältebad zu gebrauchen, benutzte er die in Fig. 605 gezeichnete Anordnung.

Der Sauerstoff oder die Luft ist in der Eisenflasche von 10 *l* Inhalt auf 100 Atm. zusammengepresst. Durch ein Rohr ist diese Flasche verbindbar mit der kleinen Eisenflasche *a* von 200 *Cbcm* (in neueren Experimenten 400 *Cbcm*) Inhalt. Sie ist zugleich mit dem Manometer *b* verbunden. Die Flasche *a* befindet sich in dem Glasgefäss *m* mit dreifachen Wänden, in welches flüssiges Aethylen gefüllt wird. Dieses befindet sich, schon flüssig, in der Flasche *f*, die wie ein Syphon eingerichtet ist, in Eis und Salz steht und etwa 1 *kgr* flüssiges Aethylen enthält. Das Aethylen geht von *f* zunächst durch ein Rohr *g*, welches in einer Mischung von Kohlensäure und Aether steht, die selbst durch eine Luftpumpe verdampft und deren Temperatur dadurch auf — 100° gebracht wird. Das flüssige Aethylen geht durch *h* in das Gefäss *m*, und wird dort durch eine Luftpumpe, die bei *c* angesetzt wird, unter niedrigem Druck verdampft. Dieser Druck wird am Manometer *K* abgelesen. Dadurch füllt sich nun *a* mit flüssigem Sauerstoff. Um den Sauerstoff abzulassen, wird der Hahn *d* geöffnet, wodurch der flüssige Sauerstoff unter atmosphärischen Druck tritt, seine Temperatur auf - 181·4° erniedrigt wird. Der Sauerstoff fliesst in das Gefäss *e* mit dreifachen Wänden.

16) Nach diesen Experimenten war nur noch der Wasserstoff nicht als statische Flüssigkeit erhalten worden. Er war allerdings von CAILLETET, PICTET, WROBLEWSKI im dynamischen Zustand als Nebel gesehen worden. Es fragte sich, wie tief die kritische Temperatur des Wasserstoffs liege. Fester Stickstoff im Vacuum, unter 4 *mm* Druck verdampfend, giebt eine Temperatur von — 225°. Aber da der Stickstoff im festen Zustand ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so kann man ihn nur in flüssiger Form als Bad benutzen, d. h. bis zur Temperatur — 213°, die er unter 60 *mm* Druck erreicht. Nahezu dieselbe Temperatur (— 211°) erreicht man, wenn man Sauerstoff im Vacuum sieden lässt (bei 4 *mm* Druck). Als nun OLSZEWSKI[1]) Wasserstoff auf 150 Atm. comprimirt in dieses Bad brachte, blieb es noch gasförmig. Als er jedoch den Druck langsam erniedrigte bis auf 20 Atm., sah er ein Aufbrausen in der Wasserstoffmasse. Er schloss daraus, dass 20 Atm. der kritische Druck des Wasserstoffs sei. Um das zu erhärten, machte er dasselbe Experiment mit Sauerstoff. Als er diesen in Aethylen unter normalem Druck (Temperatur — 102·5°) hielt und den Druck langsam erniedrigte, fand er, dass bei 51 Atm. Sieden stattfand, während der kritische Druck des Sauerstoffs zu 50·8 Atm. bestimmt war. Eine ebenso gute Bestätigung erhielt er mit Aethylen.

Nachdem so der kritische Druck des Wasserstoffs zu 20 Atm. bestimmt war, versuchte OLSZEWSKI[2]) auch die kritische Temperatur zu bestimmen, indem er durch den Widerstand eines Platindrahts die Temperaturerniedrigung bei der Expansion messend verfolgte. Es ergab sich so die Temperatur — 234·5. Die normale Siedetemperatur wurde auf dieselbe Weise zu — 243·5 bestimmt.

Daraus ergiebt sich, dass wir mit den uns bis jetzt zur Verfügung stehenden Kältemitteln nicht im Stande sind, die kritische Temperatur des Wasserstoffs dauernd zu unterschreiten und daher den Wasserstoff nicht im statischen Zustand flüssig oder fest erhalten können. Anders liegt die Sache bei der unten zu beschreibenden Methode von LINDE.

---

[1]) OLSZEWSKI, Phil. mag. (5) 39, pag. 199. 1895.

[2]) OLSZEWSKI, WIED. Ann. 56, pag. 133. 1895.

17) Das neuentdeckte Gas Argon wurde von OLSZEWSKI[1]) ebenfalls ve flüssigt. Im CAILLETET'schen Apparat ergab sich die kritische Temperatur z — 121°, der kritische Druck zu 50·6 Atm., sodass also die kritischen Elemen des Argons weit von denen des Stickstoffs abweichen und nahe bei denen de Sauerstoffs liegen. Bei niedrigeren Temperaturen waren folgende Drucke zu Verflüssigung nöthig.

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
−128·6	38	−128·3	25·3
−129·6	35·8	−139·1	23·7
−134·4	29·8	−186·9	1
−136·2	27·3		

Der normale Siedepunkt ist also — 186·9°. Die Dichte des Argons i dann etwa = 1·5. Bei etwas vermindertem Druck wird das Argon fest, ei ähnlich. Der Schmelzpunkt ist — 189·6°. Dadurch unterscheidet es sich vo Sauerstoff, der bisher noch nicht fest erhalten wurde.

18) OLSZEWSKI[2]) giebt folgende Tabelle über die kritischen Constante Siedepunkte und Gefrierpunkte, Dichte und Farbe der von ihm untersucht Flüssigkeiten, denen einige andere Angaben beigefügt sind.

Gas	kritische Temperat. ϑ	kritischer Druck π	Siedepunkt	Gefrierpunkt	Dichte beim Siedepunkt	Farbe der Flüssigkeit
Wasserstoff	−237	20	—	—	—	—
Stickstoff	−146	35	−194·4	−214	0·885	farblos
		33	−193	−203	0·83	(WROBLEWSKI)
Sauerstoff	−118·8	50·8	−181·4	—	1·124	bläulich
			−182·5			(WROBLEWSKI)
Luft	−140	39	−191·4	—	—	fast farblos
Argon	−121	50·6	−186·9	−189·6	—	farblos
Kohlenoxyd . . .	−139·5	35·5	−190	−207	—	farblos
Stickoxyd	— 93·5	71·2	−153·6	−167	—	—
Methan	— 81·8	54·9	−164	−185·8	—	farblos
Ozon	—	—	−106	—	—	dunkelblau
Aethan	+ 34	50·2	— 93	unt. −151	—	farblos
Propan	+ 97	44	— 45	dto.	—	farblos
Aethylen	+ 10	51·7	−102·5	−169	—	farblos
Chlorwasserstoff . .	—	—	—	−116	—	farblos
Chlor	—	—	—	−102	—	orange
Fluorwasserstoff . .	—	—	—	— 92·3	—	farblos
Phosphorwasserstoff .	—	—	— 85	−133	—	"
Arsenwasserstoff . .	—	—	— 58	−119	—	"
Antimonwasserstoff .	—	—	— 18	— 91·5	—	"
Selenwasserstoff . .	+138	91	— 41	— 68	—	"
Siliciumfluorin . . .	—	—	—	c. −102	—	schmilzt nicht

19) Während die Versuche von WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, DEWAR zwar immer hin schon nicht unerhebliche Quantitäten von flüssigem Sauerstoff, Stickstoff Luft u. s. w. zu erhalten gestatten, aber doch nur in denjenigen Mengen, wi

[1]) OLSZEWSKI, OSTWALD's Zeitschr. 16, pag. 380. 1895.

[2]) OLSZEWSKI, Phil. mag. (5) 39. pag. 188. 1895.

man sie für wissenschaftliche Versuche braucht, also etwa höchstens ½ Liter bis zu 1 Liter auf einmal, beginnt die Technik und Wissenschaft jetzt grössere Quantitäten derselben zu benöthigen. Einrichtungen, um in grossem Maassstabe flüssige Gase und dadurch sehr tiefe Temperaturen für längere Zeit, ja sogar dauernd herzustellen, sind insbesondere von PICTET in seinem Kältelaboratorium in Berlin getroffen worden[1]). Die Methode ist dieselbe, welche er bei seinen ersten Versuchen in Genf angewendet hat. Durch eine Dampfmaschine werden eine Reihe von Compressoren, Pumpen, betrieben, welche einerseits aus dem abzukühlenden Raum, dem Refrigerator, Dämpfe von flüchtigen Flüssigkeiten ansaugen, andererseits diese Dämpfe in einen anderen Raum, den Condensator, hineinpressen, in welchem sie wieder condensirt werden und von dem sie dann durch Regulirhähne wieder in die betreffenden Refrigeratoren gesendet werden. Dadurch dient dieselbe Quantität der flüchtigen Substanzen zur Erzielung der niedrigen Temperaturen.

In dem ersten Cyklus werden durch drei Compressoren die Dämpfe der sogen. »Flüssigkeit PICTET« (Mischung von schwefliger Säure und Kohlensäure) aus dem ersten Refrigerator angesaugt, so zwar, dass der Dampfdruck über dieser Flüssigkeit nur etwa 2 *mm* beträgt. Der Refrigerator, aus dem die Dämpfe abgesaugt, ist der Hohlraum eines grossen doppelwandigen Kupfercylinders von 1·25 *m* Höhe und 22 *cm* Durchmesser. Die Dämpfe werden durch den Compressor dann in einen Condensator gebracht, und zwar mit ca. 2 Atm. Druck, und dort durch fliessendes Wasser wieder condensirt und in dem Refrigeratorraum zurückgelassen. In dem Refrigerator, d. h. in dem von dem Hohlraum begrenzten Cylinderraum wird dadurch eine Temperatur von — 80° erzeugt, oder vielmehr, es können darin, je nach dem Druck der abgesaugten Dämpfe, alle Temperaturen zwischen 0° und 80° erzeugt werden.

Der zweite Cyklus wird vermittelst Stickoxydul durchgeführt. Gasförmiges Stickoxydul wird zuerst getrocknet und abgekühlt, indem es durch Röhren hindurchgeht, die mittelst der Flüssigkeit PICTET's auf — 60° bis — 65° gehalten werden. Dann wird das Stickoxydul durch Compressoren in einen Cylinder (Condensator II) hineingepresst, der durch den ersten Cyklus auf — 80° gehalten wird und wobei es unter dem Druck von 3·5—14 Atm. condensirt wird.

Das flüssige Stickoxydul geht nun durch einen Regulirhahn in einen zweiten Refrigerator, der ebenso eingerichtet ist, wie der erste, und in welchem durch Absaugen der Dämpfe dauernd eine Temperatur von — 135° bei ca. 1 Atm. Druck erzeugt wird. Es kann aber auch das flüssige Stickoxydul in einen anderen Refrigerator geleitet werden, der röhrenförmig gebildet ist (3 *m* lang, 20 *mm* innerer Durchmesser). In diesem Rohr wird dann Luft verflüssigt. Die Luft wird zuerst auf 190 bis 200 Atm. in einem Stahlreservoir von 11 *l* Inhalt comprimirt, und wenn man durch Absaugen der Stickoxyduldämpfe die Temperatur erniedrigt, so sinkt die Temperatur, und die Luft verflüssigt sich im Innern des Refrigerators. Man erhält so etwa 1 *l* flüssige Luft. Nach den Angaben von ALTSCHUL soll die Luft sich bei — 125° verflüssigen, was den Angaben von WROBLEWSKI und OLSZEWSKI widerspricht, welche — 140° als kritische Temperatur der Luft gefunden haben.

Wenn man die Röhre, die flüssige Luft enthält, öffnet, so tritt die flüssige Luft in einem himmelblauen Strahl in die Atmosphäre aus und soll sich dabei nach den Angaben von ALTSCHUL bis — 213° abkühlen. Auch diese Angabe

[1]) S. ALTSCHUL, Zeitschr. für die gesammte Kälte-Industrie II, pag. 201. 1895.

widerspricht der obigen. Denn nach WROBLEWSKI und OLSZEWSKI siedet die Lu eventuell schon bei — 191°. Während also PICTET (resp. ALTSCHUL) in Bez auf die kritische Temperatur einen um ca. 15° höheren Werth angiebt, giebt in Bezug auf die normale Siedetemperatur einen um ca. 20° niedrigeren Wert an, als die beiden polnischen Beobachter.

Der dritte Process, mit flüssiger Luft, ist also bei PICTET noch nicht ge schlossen, sondern intermittirend, soll aber geschlossen gemacht werden.

20) Auf ganz anderen Principien beruht eine neue Methode, welche LIND angewendet hat, um Gase zu condensiren, und zwar zunächst die Luft, und bei welcher er gleich im Grossen arbeiten kann. Diese sehr aussichtsvolle Method beruht, wie schon oben pag. 469 erwähnt, auf der Temperaturerniedrigung, welch ein Gas erleidet, wenn es von höherem Druck durch eine Oeffnung zu niedrige Druck übergeführt wird, eine Temperaturerniedrigung, die zuerst von JOULE un THOMSON experimentell bestimmt wurde. Obwohl diese Abkühlung sehr gerin ist, so gelingt es LINDE dadurch, dass er, wie bei Dynamomaschinen, die Ursach durch die Wirkung stets verstärken lässt, eine fortdauernd weitergehende Ab kühlung des Gases durch äussere Arbeit zu erreichen, welche schliesslich einer Verflüssigung desselben führt. Diese Methode[1]), die bisher nur für Lu angewendet ist, ist ebenso für andre Gase anwendbar, und da sie keine Bäd mit tiefen Temperaturen voraussetzt, so muss es durch sie gelingen, auch d einzige, bisher noch nicht als statische Flüssigkeit erhaltene Gas, den Wasse stoff, zu condensiren. Bei den bisher ausgeführten Versuchen wird durc einen Compressor die Luft in einem Recipienten auf 25 Atm. comprimirt un durch fliessendes Wasser oder ein andres Kältebad etwa auf 0° oder wenig abgekühlt. Die so comprimirte Luft wird nun durch ein Rohr mit regulirbar Oeffnung in einen andern Raum eingelassen, in welchem durch die Saugwirkung des Compressors der Druck dauernd auf 5 Atm. gehalten wird. Dadurch kühlt sich die austretende Luft um 5° ab, etwa bis — 5°. Diese abgekühlte Luft aber wird, ebenso wie die an die Oeffnung herangeführte, durch einen Gegenstrom apparat geführt. Dieser ist die Hauptsache bei der ganzen Anordnung. Er be steht aus 2 spiralförmigen, in einander gelegten Röhren von 100 *m* Länge, von denen das innere Rohr 4 *cm*, das äussere 10 *cm* Durchmesser hat. Die abgekühlt Luft strömt durch das äussere Rohr ab, während die comprimirte Luft durch das innere Rohr zur Oeffnung hinströmt. Die beiden Luftmassen tauschen durch die Rohrwandung hindurch ihre Temperaturen nahezu aus, sodass die vorher abge kühlte Luft sich von — 5° bis etwa 0° erwärmt, während die neu hinzuströmend Luft sich auf — 5° ungefähr abkühlt und so an die Oeffnung herankommt. Beim Austritt aus der Oeffnung erfährt sie nun wieder eine Abkühlung von ca. 5° bis auf — 10°, kühlt dann die neue Luft weiter ebenso tief ab, und so schrauben sich Ursache und Wirkung immer mehr in die Höhe, bis die Tempe ratur so tief geworden ist, dass die Luft unter dem angewendeten Druck (5 Atm.) condensirt wird. Diese condensirte Luft kann man nun durch einen Hahn in die Atmosphäre herauslassen, wodurch sich ihre Temperatur auf etwa — 191° erniedrigt.

So ist es gelungen, sofort viele Liter flüssiger Luft zu erzeugen, ohne andre Hilfsmittel, sondern direkt durch die Arbeit, welche zur Erhaltung der Druck differenz nöthig ist.

---

[1]) S. SCHRÖTER, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 39, pag. 1157. 1895.

Da aus der flüssigen Luft der Stickstoff rascher verdampft als der Sauerstoff ickstoff siedet bei — 146°, Luft bei — 118°), so wird die flüssige Luft beim hen immer sauerstoffreicher.

Diese höchst interessante Methode giebt die Möglichkeit, auf die einfachste ise alle Gase, auch den Wasserstoff in beliebigen Quantitäten zu verflüssigen, d verspricht noch viele wichtige Resultate. GRAETZ.

Gesättigte Dämpfe.

I. Normales Sieden.

a) Allgemeines.

1) Wenn einer Flüssigkeit Wärme zugeführt wird, so gehen die an der Oberiche befindlichen Moleküle in gesättigten Dampf über, der eine um so höhere pannung besitzt, je höher die Temperatur der Flüssigkeit ist. Die Spannung eses Dampfes ist in erster Linie gänzlich unabhängig von einem etwa vorndenen Gasdruck, also insbesondere davon, ob die Luft mit ihrem normalen ruck auf der verdampfenden Flüssigkeit lastet, oder ob die Flüssigkeit im Vacuum ler unter irgend einem künstlich hergestellten Druck verdampft. Bringt man das Innere einer Flüssigkeit eine Luftblase, so geht auch an dieser die Verampfung vor sich, es entsteht eine Dampfblase, die immer grösser wird und mer grössere Spannung bekommt, bis sie den Druck der auf ihr liegenden lüssigkeit überwindet und an die Oberfläche der Flüssigkeit aufsteigt[1]). Da in n Flüssigkeiten immer, wenn sie nicht durch besondere Bearbeitung luftfrei macht sind, im Innern Luftbläschen enthalten sind, an Staubtheilchen haftend der an den Wänden des Gefässes, so findet an jedem solchen Luftbläschen ine Verdampfung statt. Wird nun die Temperatur der Flüssigkeit so hoch, ass der Druck des gesättigten Dampfes gleich dem Atmosphärendruck wird, steigen von allen diesen Punkten im Innern aus die Dampfblasen in die Höhe, die Flüssigkeit siedet. Der Siedepunkt einer Flüssigkeit ist also dienige Temperatur, bei welcher der Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigit gleich dem Druck der Atmosphäre ist. Da der Atmosphärendruck innerlb gewisser Grenzen schwankt, so findet auch das Sieden bei etwas verhiedenen Temperaturen statt. Als normale Siedetemperatur einer Flüssigeit bezeichnet man diejenige Temperatur, bei welcher der Dampf der Flüssigeit die Spannung 760 *mm* hat, bei der also unter diesem Barometerdruck Sieden attfinden würde. Da die Dampfblasen im Innern der Flüssigkeit nicht bloss en Atmosphärendruck, sondern auch noch den kleinen Druck zu überwinden aben, den die über ihnen liegende Flüssigkeitssäule ausübt, so ist die Temeratur der Flüssigkeit im Innern beim Sieden nothwendig etwas, wenn auch nur inimal höher, als an der Oberfläche, resp. als die Temperatur des Dampfes. lan bestimmt deshalb die Siedetemperatur einer Flüssigkeit correkt so, dass an das Thermometer nicht in die Flüssigkeit, sondern in den Dampf in unittelbarer Nähe der Flüssigkeit eintauchen lässt.

---

1) GERNEZ, Ann. chim. phys. (5) 4, pag. 335. 1875.

Die Anwesenheit von Luft oder anderen Gasen im Innern der Flü
ist also zum Phänomen des Siedens nothwendig. In der That, wen
Flüssigkeit vollkommen luftfrei ist, entstehen im Innern derselben keine
blasen, auch wenn die Temperatur weit über den Siedepunkt hinaus
Man kann die Flüssigkeit in diesem Falle weit überhitzen, sogar um
mehr. Nothwendig ist dazu, dass die Flüssigkeit möglichst ruhig ist, we
durch die Bewegung der Oberfläche Luft eindringen kann[1]. Bringt m
eine Luftblase direkt in die überhitzte Flüssigkeit hinein oder wirft ma
festen Körper — ein Stückchen Platindraht u. s. w. — hinein, so find
stürmische Entwickelung von Dampf statt, die bei starker Ueberhitzun
explosionsartig sein kann. Vollkommen sind übrigens die Bedingung
Ueberhitzung noch nicht aufgeklärt.

2) Der normale Siedepunkt einer Flüssigkeit ist nur in seltenen Fälle
zu beobachten, da der Druck von 760 *mm* meistens nicht direkt ohne be
Hilfsmittel vorhanden ist. Man kann die Beobachtungen auf 760 *mm* re
wenn man bei zwei Barometerständen die Siedetemperatur beobachtet un
linear extrapolirt oder interpolirt. Nach CRAFTS[2]) ist die Correcti
1 *mm* Druck $= aT$, wo T die absolute Temperatur des Siedepunkts ist
zwischen 0·00091 und 0·00134 bei verschiedenen Flüssigkeiten ist.

3) Für Wasser sind die den verschiedenen Barometerständen entspre
Siedepunkte in der folgenden Tabelle nach BROCH[3]), der die Beobac
REGNAULT's verwerthete, angegeben. Die Barometerstände sind darin
Meeresniveau unter 45° geographischer Breite reducirt.

Barometer-stand	Siedetemperatur BROCH-REGNAULT	Barometer-stand	Siedetemperatur BROCH-REGNAULT
700	97·721	755	99·816
705	97·917	760	100·000
710	98·112	765	100·183
715	98·306	770	100·365
720	98·498	775	100·546
725	98·690	780	100·726
730	98·880	785	100·905
735	99·070	790	101·083
740	99·258	795	101·260
745	99·443	800	101·436
750	99·631		

Nach WILD[4]) und WIEBE[5]) sind an diesen Zahlen kleine additive Corre
anzubringen, die zwischen 700 und 760 *mm* von 0·02° bis 0° abnehmen
Correctionen erreichen bei tieferen Temperaturen (82°) den Betrag von +

4) Die Einrichtungen zur genauen Ermittelung des Siedepunkts
natürlich bei tief-, mittel- und hochsiedenden Substanzen verschieden
Namentlich bei hochsiedenden Substanzen sind die Messungen sehr sc

[1]) DONNY, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 167. 1844. — DUFOUR, Archive de Gen
pag. 210. 1861. — GERNEZ. l. c.

[2]) CRAFTS, Chem. Ber. 20, pag. 709. 1887; Beibl. 12, pag. 97.

[3]) BROCH, Trav. et Mém. du Bureau unters. des Poids of Mesures IA, pag. 46. 1

[4]) WILD, Mél. phys. chim. 13. pag. 263.

[5]) WIEBE, Zeitschr. für Instrumentenkunde 13, pag. 329. 1893.

ngenau. S. darüber die unten citirten Arbeiten [1]), von denen die von CAR-
r sich namentlich mit den hochsiedenden Substanzen beschäftigen.
ine Zusammenstellung der normalen Siedepunkte einer grossen Reihe von
nzen ist in LANDOLT und BÖRNSTEIN's Tabellen (2. Aufl.) enthalten. Daraus
m Folgenden die Tabellen für eine Anzahl wichtigerer Körper entnommen.
eobachter sind nicht angeführt. Wo mehrere verschiedene Angaben vor-
, sind die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen,
die Unsicherheit direkt zu erkennen ist. Nicht überall sind die Siede-
: auf 760 reducirt.

b) Tabellen der Siedepunkte.

I. Verflüssigte Gase.

(Stoffe, welche bei 0° gasförmig sind.)

stoff	— 181·4	Methan	— 164·0
toff	— 193·0	Cyan	— 20·7
	— 186·9	Schwefelwasserstoff	— 63·5
	— 106·0	Selenwasserstoff	— 41·0
len	— 102·5	Phosphorwasserstoff	— 85·0
	— 33·6	Antimonwasserstoff	— 18·0
xydul	— 88·8	Methyläther	— 23·65
xyd	— 153·6	Schweflige Säure	— 10·08
nsäure	— 80	Luft	— 191·4
noxyd	— 193	Ammoniak	— 38·5

II. Chemische Elemente.

nium	ca. 1450	Phosphor	287·3
	ca. 1500	Quecksilber	357·25
	59—63	Schwefel	448·4
ium	720—860	Selen	664—683
	über 200	Wismuth	1450—1700
n	667—719	Zink	891—1040
sium	ca. 1100	Zinn	ca. 1500
m	742—954		

III. Anorganische Salze.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat	Trichlorid	Tribromid	Trijodid
ium	182·7	260—270	350	134	—	—	—
n	—	—	—	—	216—223·5	270—283	400—427
	—	—	—	—	130—134	220	394—414
um	—	—	—	140·5	—	—	—
	—	—	—	—	17—18·2	90·5	210
	861—954	—	861 954	—	—	—	—
m	861—954	806—812	708—719	132·0	—	—	—
ı	—	806—812	708—719	132	—	—	—
	—	—	—	125	—	—	—

MAINE, Chem. News 75, pag. 59. 1877. — HANDL u. PRIBRAM, Wien. Ber. 76, 77. — CARNELLEY u. WILLIAMS, Journ. Chem. Soc. 1878, pag. 281; 1879, pag. 1; 1880, Beibl. 3, pag. 255, 694; 4, pag. 121, 445, 541. — JONES, Chem. News 37, pag. 88. — PAWLEWSKI, Chem. Ber. 14, pag. 88. 1881.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrat	Trichlorid	Tribromid	Trijodid
Kupfer . .	—	—	—	170	—	—	—
Magnesium .	—	—	—	143	—	—	—
Mangan . .	—	—	-	129·5	-	—	—
Nickel . .	—	—	—	136·7	—	—	—
Phosphor .	—	—	—	—	73·8—78	172·9—175	—
Quecksilber .	303—307	319	339—359	—	—	—	—
Wismuth . .	—	—	—	—	427—441	453	—
Zink . . .	730	650	—	131	—	—	—
Zinn . . .	113·84	203·3	295	—	—	—	—

IV. Andere anorganische Verbindungen.

Schwefelkohlenstoff	46·04—47·4	Untersalpetersäure . . .	26·6
Wasser	100	Salpetersäureanhydrid . .	45—58
Schwefelsäure($12H_2SO_4+H_2O$)	338	Salpetersäure	86

V. Alkohole, Aether, Ester.

	Alkohol	Aether	Formiat	Acetat	Propionat	Butyrat	Isobutyrat	Valerat	Isovalerat
Methyl .	66	—23·65	—	56·3	79·5	101	93	—	117·3
Aethyl .	78·05—78·40	34·9	54·9	72·78	98·8	164·8	113	144·6	135·5
Propyl .	97·4	85—86	—	102	124·8	134·4	—	—	—
Isopropyl	82·85	60 - 62	—	90 - 93	—	—	—	—	—
Butyl . .	116·88	104·5	104—105	124·4	146	176	—	—	—
Isobutyl .	108·4	—	98·5	116·5	—	150—153	—	—	—
Amyl . .	137	—	—	148·4	—	—	—	—	—
Isoamyl .	128·9—129·8	—	116	140	—	176	—	—	—

VI. Chlor-, Brom-, Jod-, Nitroverbindungen der Fettreihe.

	Chlorid	Bromid	Jodid	Nitrate
Methyl . . .	—23·7	13	43·8	66
Aethyl . . .	12·5	38·37	72·3—72·5	87·2
Propyl . . .	41·4	70·82	102·63	—
Isopropyl . . .	37	59—63	89·96	—
Butyl	77·96	99·88	129·82	—
Isobutyl . . .	68·5	92·33	120·63	—
Amyl	106·6	128·7	155·4	—
Isoamyl . . .	100·0	120·4	148·2	—
Chloroform . .	61·20			
Chlorkohlenstoff	76·74			

VII. Fettsäuren.

Ameisensäure . .	100·6
Essigsäure . . .	118·1
Propionsäure . . .	140·7
Buttersäure . . .	161·5—162·5
Valeriansäure . .	184—185
Isovaleriansäure . .	176·3

VIII. Aromatische Körper.

Benzol	80·36
Toluol	109·2
Chlorbenzol . . .	132
Brombenzol . . .	154·86—155·2
Jodbenzol	188—195

c) Siedepunktsregelmässigkeiten.

5) Durchgängige Regelmässigkeiten, welche Beziehungen der Siedepunkte zur chemischen Constitution ergeben, sind nicht vorhanden. Sie sind auch kaum zu erwarten, da der Siedepunkt bei 760 *mm* kein innerlich ausgezeichneter Punkt für die verschiedenen Flüssigkeiten ist, sondern nur ein durch unsere zufälligen Luftdruckverhältnisse gegebener. Eher wären Regelmässigkeiten für die kritische Temperatur (die absolute Siedetemperatur) za erwarten, sie scheinen aber auch dort nicht durchgängig vorhanden zu sein. Das hauptsächlichste Ergebniss der Untersuchungen über diese Beziehungen ist in dem KOPP'schen Gesetz ausgesprochen, welches sagt, dass gleichen Unterschieden in der chemischen Constitution bei organischen Körpern auch gleiche Unterschiede der Siedepunkte entsprechen[1]). Z. B. die Methylester und Aethylester verschiedener Säuren haben Siedepunktsdifferenzen von etwa 19°. Die Säuren haben einen um 45° höheren Siedepunkt als die Aethylester derselben. Da die Siedepunkte nicht zuverlässig bestimmt waren, so untersuchte sie KOPP, um die Richtigkeit seines Gesetzes zu prüfen, experimentell genauer[2]) und fand bestätigt, dass für jedes eintretende CH_2 in homologen Reihen der Siedepunkt sich um ca. 19° ändert. Das zeigte sich bei den zusammengesetzten Estern, bei den Aldehyden, den Stickstoff- und Cyanverbindungen der Alkoholradikale u. s. w. Indess sind in einer grossen Anzahl homologer Reihe die Unterschiede andere, für jedes CH_2 wird der Siedepunkt nicht um 19°, sondern um mehr (25°) oder weniger (13°) erhöht.

6) Eine andere Regelmässigkeit, die KOPP aufstellte, war die, dass isomere Verbindungen ähnlicher Constitution (metamere Verbindungen) gleiche Siedepunkte haben, z. B. Aethylformiat und Methylacetat; ferner Amylacetat und Aethylvalerat. Letzterer Satz wurde aber in zahlreichen Fällen als unzutreffend erkannt, während er in anderen Fällen thatsächlich angenähert richtig ist. Ebenso wurde auch der Satz von den constanten Siedepunktsdifferenzen durch weitere Untersuchungen[3]) als nur angenähert erwiesen. Auch die Versuche, bei anderen Drucken als Atmosphärendruck die volle Gültigkeit der KOPP'schen Regel nachzuweisen, haben nicht zum Ziel geführt[4]). Es hat sich schliesslich gezeigt, dass neben der Zusammensetzung, von der die KOPP'sche Regel zunächst spricht, auch die Constitution einen wesentlichen Einfluss auf den Siedepunkt hat. So haben die secundären oder tertiären Alkohole und Säuren regelmässig tiefere Siedepunkte als die normalen. Alle diese Untersuchungen, die zu keiner durchgängigen Beziehung geführt haben, findet man zusammengefasst in dem unten citirten Werk von MARKWALD[5]) und in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD, 2. Aufl., Bd. I.

---

[1]) KOPP, LIEB. Ann. 41, pag. 86. 1842; 50, pag. 142. 1844.

[2]) KOPP, LIEB. Ann. 96, pag. 1. 1851.

[3]) WANKLYN, LIEB. Ann. 137, pag. 38. 1863. — SCHORLEMMER, LIEB. Ann. 161, pag. 281. 1872. — ZINKE und FRANCHIMONT, LIEB. Ann. 164, pag. 341. 1872. — LINNEMANN, LIEB. Ann. 182, pag. 39. 1872.

[4]) OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie I, pag. 332 (2. Aufl.). — WINKELMANN, WIED. Ann. 1, pag. 430. 1877.

[5]) MARKWALD, Beziehungen zwischen Siedepunkt und chem. Constitution. Preisschrift, Berlin 55. R. FRIEDLÄNDER 1889.

II. Die Spannung gesättigter Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen.

a) Allgemeines.

7) Der Siedepunkt einer Flüssigkeit bei normalem Atmosphärendruck ist nur ein specieller von allen möglichen Siedepunkten, es ist diejenige Temperatur, bei der der Druck (oder die Spannung) des gesättigten Dampfes gerade eine Atmosphäre beträgt. Bei jeder anderen Temperatur besitzt der gesättigte Dampf eine andere Spannung, und zwar ist diese Spannung zunächst nur abhängig von der Temperatur, unabhängig davon, ob etwa in dem Raum, in welchem sich der Dampf befindet, noch ein anderes Gas oder ein anderer Dampf befindet. Das gilt aber nur für den Dampf von homogenen Flüssigkeiten. Bei gemischten Flüssigkeiten sind die Verhältnisse andere (s. unten). Es gilt ferner nur, wenn auf die Flüssigkeit und den Dampf nicht besondere Kräfte, wie die Capillarität oder elektrische Kräfte, wirken (s. unten).

8) Die nächste Aufgabe ist also, die Dampfspannung verschiedener Flüssigkeiten experimentell bei allen Temperaturen zu untersuchen und etwaige Gesetzmässigkeiten zu finden. Diese Aufgabe wurde zuerst von DALTON in Angriff genommen, welcher auch glaubte, die folgenden Gesetze aussprechen zu können:

1) Der Druck gesättigter Dämpfe wächst in geometrischer Progression, wenn die Temperaturen in arithmetischer Progression wachsen.

2) Verschiedene Flüssigkeiten haben gleiche Dampfdrucke bei denjenigen Temperaturen, die von ihrer normalen Siedetemperatur um gleich viel abstehen.

Diese beiden Gesetze, die auch jetzt noch oft als DALTON'sche Gesetze angeführt werden, sind aber unrichtig, wie von REGNAULT auf Grund seiner ausführlichen Untersuchungen nachgewiesen wurde.

Von den experimentellen Untersuchungen über Dampfspannungen vor REGNAULT mögen hier nur die Literaturangaben zusammengestellt werden.

DALTON, Mem. of phil. Soc. of Manchester 5, pag. 550. 1801.
ZIEGLER, De digestore Papini, pag. 48. 1769.
BÉTANCOURT, Journ. de l'éc. polytech. II. 1790.
WATT, Mechanical philosophy of ROBISON II, pag. 33. 1822.
ROBISON, Mechanical philosophy II, pag. 85. 1822.
J. F. MAYER, De vi elastica vaporum I, pag. 17. 1808—1810.
BIOT, Traité de physique I, pag. 280. 1816.
G. G. SCHMIDT, Naturlehre I, pag. 296. 1801—1803.
URE, Phil. Transactions 1818.
DESPREZ, Ann. chim. phys. (2) 16 u. 21. 1821. 1822.
PLÜCKER, POGG. Ann. 92, pag. 193. 1854.

Von diesen ist die Untersuchung von URE, der die Dampfspannungen von Dämpfen bis zu 5 Atm. untersuchte, nach REGNAULT die wichtigste. Man kann gegen sie nur die Unreinheit der angewendeten Substanzen einwenden.

9) Die wichtigste Frage, schon wegen der Theorie und Praxis der Dampfmaschinen, war natürlich die nach den Drucken, die gesättigter Wasserdampf ausübt. Es wurde von der französischen Akademie 1823 eine Commission eingesetzt, um diese Frage zu studiren. Dieselbe machte unter DULONG und ARAGO ausführliche Experimente bis zum Druck von 24 Atm. und publicirte sie 1829[1]). Gleichzeitig machte eine amerikanische Commission, vom FRANKLIN-Institut ein-

---

[1]) DULONG und ARAGO, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 78. 1830.

stzt, Experimente in gleicher Absicht[1]). Ihre Resultate wichen aber erheblich ı denen der französischen Forscher ab.

So war die Frage selbst für Wasserdampf nicht sicher entschieden, und ier unternahm REGNAULT im Auftrage des französischen Ministeriums eine r ausführliche und exacte Untersuchung über die Spannung des Wasserdampfes, er zuerst zum Theil 1844 publicirte. Diese ausführliche Arbeit erschien 7[2]). Gleichzeitig mit REGNAULT stellte MAGNUS[3]) Versuche über die unnung des Wasserdampfs an, die nicht so grossen Umfang hatten, wie die NAULT'schen, aber in dem gemeinschaftlichen Intervall mit diesen wunderbar reinstimmten.

REGNAULT[4]) dehnte nachher seine Untersuchungen über eine grosse Reihe a Flüssigkeiten aus und diese Experimente von REGNAULT sind bis heute ssische geblieben. Sie sind nur in wenigen Punkten durch spätere Arbeiten dificirt worden.

Die Methoden und Apparate, die REGNAULT anwendete, sind ebenfalls vor-dlich für alle späteren Experimente geworden.

b) Methoden.

10) REGNAULT unterscheidet die Beobachtungsmethoden, die er anwendete, die statische und die dynamische Methode. Ausser diesen beiden Me-den ist aber seit ANDREWS noch eine dritte, die umständlichste aber genaueste thode, in Anwendung gekommen, welche man als die Isothermenmethode zeichnen kann.

Die statische Methode besteht darin, dass man direkt die Höhe einer necksilbersäure misst, welche dem Druck des Dampfes das Gleichgewicht hält, r sich in einem TORIZELLI'schen Vacuum bei bestimmter Temperatur bildet. an lässt also die Flüssigkeit in das Vacuum eintreten und dort verdampfen. e Methode ist zunächst nur anwendbar für Drucke unter einer Atmosphäre. e giebt genaue Resultate, wenn die Flüssigkeit absolut rein ist. Allerdings ist e Reinheit, wie sie für diese Methode gefordert wird, für viele chemischen bstanzen kaum zu erzielen[5]).

Die dynamische Methode besteht darin, dass man die Temperatur beob-htet, bei der ein Dampf siedet, wenn er unter einem künstlich hergestellten, liebigen Druck steht.

Theoretisch besteht zwischen diesen beiden Methoden der Unterschied, dass i der ersten der Dampf thatsächlich in Ruhe ist, wenn die Temperatur gleich-mig und constant ist, dass dagegen bei der zweiten der Dampf in Bewegung , weil die Flüssigkeit immer neue Dämpfe aussendet, welche die alten rjagen.

Trotzdem hat REGNAULT gezeigt, dass die beiden Methoden absolut gleiche esultate geben, wenn man es mit ganz reinen Flüssigkeiten zu thun

---

[1]) Encyclopädie britannica 20, pag. 588, s. REGNAULT, Expériences I, pag. 467.

[2]) REGNAULT, Mémoire de l'institut 21, pag. 465. 1847. — Dieser Band der Memoiren, der die ersten Reihen der REGNAULT'schen Unter-chungen enthält, soll immer als REGNAULT, Expériences Bd. I, citirt werden. enso soll Mémoires de l'Institut 26. 1862 immer als REGNAULT Expériences . II citirt werden. Der dritte Band der Expériences erschien 1870.

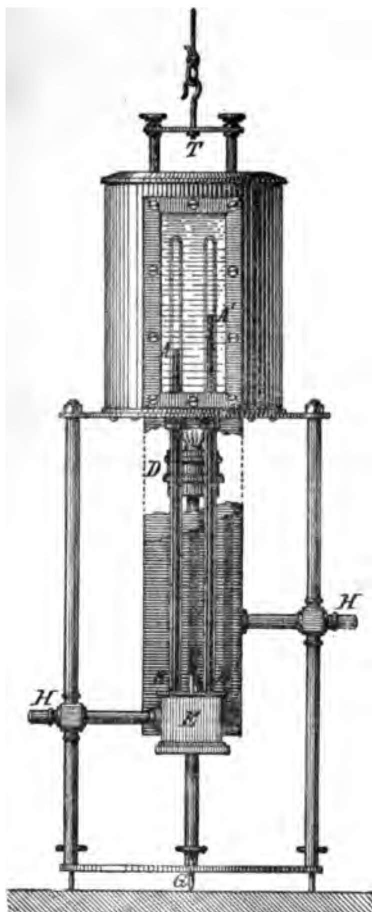
[3]) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 225. 1874.

[4]) REGNAULT, Exp. II, pag. 339.

[5]) TAMMANN, WIED. Ann. 33, pag. 322. 1888.

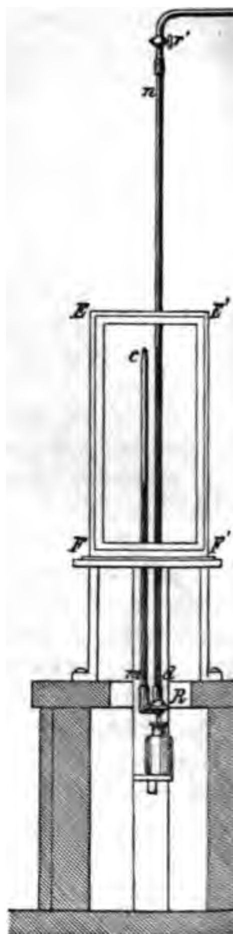
hat. Aber die geringste Verunreinigung einer Flüssigkeit durch eine ebenf flüchtige Substanz bringt sofort ganz verschiedene Werthe hervor, so dass n umgekehrt die Coincidenz der nach beiden Methoden bestimmten Dampfspan gen als eine Reagenz für die Reinheit der Substanzen betrachten kann[1]).

Bei der Isothermenmethode untersucht man die Beziehungen zwisc Volumen und Druck von ungesättigten Dämpfen bei constanter Tempera eine Beziehung, die die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz ergiebt. Moment, wo der Dampf gesättigt wird, also sich condensirt, hört die angenäh Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes auf, die beobachtete Curve geht einer hyperbelförmigen in eine gerade Linie über und dem Knickpunkt entspricht der gesättigte Dampf. Diese Methode liefert namentlich bei hohen Temperaturen sehr gute Werthe und sie ergiebt nicht nur den Druck, sondern auch das specifische Volumen des gesättigten Dampfes. Sie wird jetzt hauptsächlich von RAMSAY und YOUNG einerseits und von BATTELI andererseits angewendet.



(Ph. 606.)

11) Die Apparate für die statische Methode, welche REGNAULT benutzte, gingen im Wesentlichen auf den in Fig. 606 gezeichneten zurück. Sie wurden angewendet für Substanzen, welche normal zwischen + 10 und 150° siedeten.



(Ph. 607)

[1]) Vor einigen Jahren hat KAHLBAUM die Behauptung aufgestellt, dass die beiden Meth auch bei reinen Substanzen ganz verschiedene Werthe geben. Zwischen ihm und RAMSAY YOUNG u. a. entspann sich dann eine lange Discussion, die schliesslich mit der Anerken KAHLBAUM's endete, dass beide Methoden dieselben Resultate ergeben. Die Discussion fi sich an folgenden Stellen. KAHLBAUM, Chem. Ber. 16, pag. 2476. 1883; 18, pag. 2085. 1885; RAMSAY und YOUNG, Chem. Ber. 18, pag. 2855. 1885; 19, pag. 2107. 1886; KAHLBAUM, Ch Ber. 18, pag. 3146. 1885; 19, pag. 943 u. 3098. 1886. — BANNOW, Chem. Ber. 19, pag. 2 1886; KAHLBAUM, Arch. de Genève (3) 24, pag. 351. 1890.

Fig. 606 zeigt den Apparat von vorn. Zwei Barometerröhren *AB* und *A'B'* **ehen** in demselben Quecksilbergefäss *E*. In das Vacuum über *A* wird ein **nig** von der zu untersuchenden Substanz gebracht. Beide Röhren gehen **rch** Ansatzstücke durch das Blechgefäss oben hindurch, in welchem Eis **er** Wasser sich befindet, das durch die Lampe *D* erwärmt und durch den **ihrer** *F* bewegt wird. Für höhere Drucke als eine Atmosphäre ersetzt man **s** Barometer *A'B'* durch ein Manometer für hohe Drucke, wie es Fig. 607 **i** *cdmn* zeigt.

12) Für die dynamische Methode wendet REGNAULT Apparate an, von **nen** einer in Fig. 608 gezeichnet ist. In dem Kessel *AB* mit aufgeschraubtem **ckel** befindet sich die siedende Flüssigkeit. Durch die Gasflammen *Y* wird

(Fig. 608.)

l zum Sieden gebracht. In dem Dampf befindet sich das Gefäss des Luft**ermometers**. Der Dampf geht durch die Ansatzröhre *GH* zu einem Conden**ator** *HI*, der in kaltem, strömendem Wasser steht. Die condensirte Flüssigkeit **esst** zurück. Die Verdampfung geschieht unter einem beliebigen Druck da**rch**, dass man vermittelst einer Druck- oder Luftpumpe in das Reservoir *W*, **s** in Wasser steht, Luft einpumpt oder aus ihm herauspumpt (durch das Rohr *R*). Das Manometer zur Messung des Drucks ist bei *Q* angebracht.

c) Messungen von REGNAULT, FARADAY und MAGNUS.

13) REGNAULT untersuchte in dieser Weise sorgfältig folgende Dämpfe **ischen** den angegebenen Grenzen der Temperaturen und Drucke:

Name der Substanz	Temperatur-grenzen	Druckgrenzen (mm Hg)
1. Wasser	— 32 bis +230	0·320 bis 20160
2. Alkohol	— 20 „ +155	3·34 „ 8760
3. Aethyläther	— 20 „ +120	68·9 „ 7719
4. Schwefelkohlenstoff. .	— 20 „ +150	47·3 „ 9096
5. Chloroform	+ 20 „ +165	160·5 „ 9528
6. Benzol	— 20 „ +170	5·8 „ 6346
7. Tetrachlorkohlenstoff .	— 20 „ +190	9·8 „ 9399
8. Chloräthyl	— 30 „ +100	110 „ 8723
9. Bromäthyl	— 30 „ +140	32 „ 9780
10. Jodäthyl	0 „ +60	42 „ 512
11. Methylalkohol . . .	— 30 „ +150	2·7 „ 9361
12. Aethylenbromid . . .	— 25 „ +240	1·6 „ 7212
13. Aceton	+ 20 „ +140	180 „ 6974
14. Chlorsilicium . . .	— 25 „ +65	20 „ 974
15. Phosphorchlorid . .	0 „ 75	38 „ 782
16. Borchlorid	— 30 „ +85	98 „ 4720
17. Chlorcyan	— 30 „ +75	68 „ 5595
18. Oxalsäuremethylester .	+109 „ +253	117 „ 6203
19. Terpentinöl	0 „ 200	2 „ 1771
20. Citronenöl	98 „ 240	70 „ 4374
21. Quecksilber	0 „ 520	0·02 „ 8265
22. Schwefel	390 „ 570	272 „ 3877
23. Schweflige Säure . .	— 30 „ + 65	287 „ 9221
24. Methyläther	— 30 „ + 30	576 „ 4778
25. Chlormethyl	— 30 „ + 35	579 „ 5691
26. Ammoniak	— 30 „ +100	866 „ 46608
27. Schwefelwasserstoff . .	— 25 „ + 70	3749 „ 40353
28. Kohlensäure	— 25 „ (+ 45)	13000 „ 76314 !
29. Stickoxydul	— 25 „ + 40	15695 „ 63360

Für die Untersuchung der letzten 7 Stoffe (verflüssigte Gase) wendete NAULT ein Manometer mit comprimirter Luft an, dessen Angaben genau in I auf die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz untersucht werden.

Die Einzelheiten über die von REGNAULT gemessenen Dampfspann finden sich in dem nächstfolgenden Aufsatz.

Den Dampfspannungen des Wassers hat REGNAULT[1]) eine eigene, sehr au liche Untersuchung gewidmet. Die übrigen Substanzen hat er nach derselbe im einzelnen zweckmässig abgeänderten Methode zusammen untersucht. Für sä liche Beobachtungen wählte er als Interpolationsformel die von BIOT angege

$$log\ P = a + b\alpha^{\tau} + c\beta^{\tau}$$

worin τ die Temperaturen, gerechnet von einem jedesmal passenden Anf punkt (gewöhnlich nicht von 0°) sind.

Die Gesammtheit seiner Beobachtungen hat REGNAULT[2]) auch in einer dargestellt, deren Abscissen die Temperaturen, deren Ordinaten aber die W $log\,\frac{P}{760}$ sind. (In einigen Fällen sind die Ordinate $\frac{1}{10}\,log\,\frac{P}{760}$).

14) Von vielen verflüssigten Gasen hatte schon vorher FARADAY[3]) ebe

[1]) REGNAULT, Expériences I, pag. 465.

[2]) REGNAULT, Expériences II, Tafel V.

[3]) FARADAY, Phil. Trans. 1845.

die Dampfspannungen gemessen. Seine Resultate sind ebenfalls in den später folgenden Tabellen angegeben. Von FARADAY wurden untersucht

Name der Substanz	Temperaturgrenzen	Druckgrenzen mm Hg
Schweflige Säure	—10° bis +37·77°	762 bis 3932
Ammoniak	—17·77° „ +28·33°	1889·7 „ 7620·0
Schwefelwasserstoff . . .	—70° „ +11·11°	830·6 „ 11125·2
Kohlensäure	—79·84° „ + 0°	869 „ 29337
Stickoxydul	—87·22° „ + 1·66°	762 „ 25451
Aethylen	—73·3° „ — 1·1°	7068 „ 32300
Chlorwasserstoff	—73·3° „ + 4·4°	1368 „ 23330
Arsenwasserstoff	—56·7° „ + 4·4°	836 „ 7600
Cyan	—18·0° „ +38·0°	910 „ 5548

15) Zu gleicher Zeit, als REGNAULT die Drucke des gesättigten Wasserdampfes bestimmte, führte, wie erwähnt, MAGNUS[1]) ebenfalls eine sehr sorgfältige Untersuchung desselben aus, zwischen den Temperaturen — 5° und + 104° und den Drucken 2·95 *mm* bis 901·70 *mm*. MAGNUS hat seine Beobachtungen nach der statischen Methode in einem sehr zweckmässig eingerichteten Apparat angestellt. Seine Resultate stimmen in dem gemeinschaftlichen Intervall vorzüglich mit denen von REGNAULT. Zur Darstellung der Beobachtungen bediente sich MAGNUS einer Formel, die von AUGUST[2]) aufgestellt war und die er in die Form brachte.

$$P = a b^{\frac{t}{\gamma + t}},$$

worin a, b, γ Constanten sind, die von MAGNUS folgendermaassen bestimmt wurden

$$a = 4{\cdot}525 \; log\, b = 7{\cdot}4475 \; (b = 10^{7{\cdot}4475}) \; \gamma = 234{\cdot}69.$$

Die Zahlenwerthe von MAGNUS sind ebenfalls in den speciellen Tabellen unten angeführt.

d) Neuere Messungen.

16) Obwohl so von REGNAULT ein sehr reiches Material in Bezug auf die Dampfspannungen beigebracht war, war es doch nicht möglich, aus demselben allgemeinere Schlüsse, weder in Bezug auf die Abhängigkeit der Drucke von der Temperatur, noch über die Beziehungen des Verlaufs der betreffenden Curven zur chemischen Zusammensetzung der Substanzen zu ziehen. Gerade um solche etwa vorhandene Beziehungen zu entdecken, untersuchte LANDOLT[3]) eine Anzahl rein dargestellter fetter Säuren. Indess sind seine Resultate, die in Bezug auf den Druck etwa bis 1000 *mm* gingen, von späteren Beobachtern zum Theil nicht bestätigt und von ihm selbst später[4]) modificirt worden. Eine weitere Untersuchung in dieser Richtung führten WÜLLNER und GROTRIAN[5]) aus. Jedoch waren die Substanzen, die sie untersuchten, nicht besonders zu dem Zwecke rein dargestellt, sondern sie waren meistentheils käuflich reine Präparate, so dass die Abweichungen, die sie fanden, wesentlich auf die Natur der untersuchten Stoffe zurückzuführen sind. Verwendbarer sind die Messungen von NACCARI und PAGLIANI[6]) über einige Alkohole und Ester, die von STÄDEL[7]) über orga-

[1]) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 17. 1844.
[2]) AUGUST, POGG. Ann. 13. 1803.
[3]) LANDOLT, LIEB. Ann. Suppl. 6, pag. 129. 1868.
[4]) LANDOLT, OSTWALD's Zeitschr. 11, pag. 642. 1893.
[5]) WÜLLNER u. GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 545. 1890.
[6]) NACCARI und PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881; Beibl. 6, pag. 67.
[7]) STÄDEL, Beibl. 7, pag. 184. 1883.

nische Halogenderivate und namentlich die von O. SCHUMANN[1]) über eine Zahl Ester. Nur reicht das Intervall dieser Versuche leider nicht weit, über 1 Atm. hinaus. Sehr sorgfältige Messungen, zum Theil nach der dynan Methode, zum Theil nach der Isothermenmethode, führten RAMSAY und Y und YOUNG[3]) allein, ferner RICHARDSON[4]) aus.

17) Die Frage nach der Gültigkeit des zweiten DALTON'schen Gesetz ob verschiedene Flüssigkeiten bei gleichen Temperaturdifferenzen vom Sie gleiche Dampfspannungen haben, war zwar von REGNAULT im Allgemei neinend beantwortet worden, das DALTON'sche Gesetz war im Allgemei unzutreffend erkannt worden. Immerhin war dasselbe in manchen Fäl namentlich bei kleinen Drucken bis zu 1 Atm. angenähert richtig. Di wie weit seine Gültigkeit reicht, wurde neuerdings von G. C. SCHMIDT aufgenommen.

Er bestimmte[5]) nach der dynamischen Methode die Spannkräfte Säuren, und zwar innerhalb des Drucks von 0 bis 760 *mm*. Die unte Substanzen waren

Ameisensäure,	Normale Buttersäure,
Essigsäure,	Isobuttersäure,
Propionsäure,	Isovaleriansäure.

Sein Resultat ist, dass für diese Säuren das DALTON'sche Ge aller Strenge richtig ist. Um das zu untersuchen, bestimmte er Säuren die Siedepunkte für bestimmte Drucke. Ist das DALTON'sche Geset so müssen die Differenzen der Siedepunkte für alle Flüssigkeiten d Werth haben. Das zeigt sich in der That in der folgenden Tabelle erf

Name	Siedepunkt für den Druck von						
	10 *mm*	Δ	50 *mm*	Δ	100 *mm*	Δ	200 *m*
Ameisensäure	— 2·3	31·5	28·8	15·5	44·3	17·1	61·4
Essigsäure	17·7	30·9	48·6	15·3	63·1	66·9	80·8
Propionsäure	38·9	30·9	69·8	15·3	85·1	16·9	102·0
N. Buttersäure	59·6	31·3	90·9	15·5	106·4	17·0	123·4
Isobuttersäure	51·0	31·2	82·2	1 ·4	97·6	17·0	114·6
Isovaleriansäure	70·9	31·1	102·5	15·7	118·2	17·3	135·5

Name	Siedepunkt für den Druck von							
	300 *mm*	Δ	400 *mm*	Δ	500 *mm*	Δ	600 *mm*	Δ
Ameisensäure	72·3	8·2	80·5	6·7	87·2	5·6	92·8	7·7
Essigsäure	91·6	8·0	99·6	6·6	166·2	5·5	111·7	7·5
Propionsäure	112·7	8·1	120·3	6·5	127·3	5·5	132·8	7·5
N. Buttersäure	134·3	8·1	142·8	6·7	149·1	5·6	154·7	7·5
Isobuttersäure	125·4	8·1	133·5	6·6	146·1	5·6	145·7	7·5
Isovaleriansäure	146·5	8·2	154·7	6·7	161·4	5·7	167·1	7·6

[1]) SCHUMANN, WIED. Ann. 14, pag. 34, 219. 1880.

[2]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 175 (5). pag. 37; II, pag. 461. 1884; Phil. m pag. 515. 1885; Journ. chem. Soc. 49, pag. 37, 453, 790. 1886; Phil. Trans. 171 I 1886; 178 I, pag. 57. 1887.

[3]) YOUNG, Journ. chem. soc. 55, pag. 483. 1889.

[4]) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.

[5]) G. C. SCHMIDT, OSTWALD's Zeitschr. 7, pag. 434. 1891.

18) Dagegen zeigt SCHMIDT in einer folgenden Arbeit[1]), dass das DALTON'sche etz für Alkohole nicht gültig ist. Untersucht wurden die Substanzen

Methylalkohol,	Isobutylalkohol,
Aethylalkohol,	Isoamylalkohol.
Propylalkohol,	

Die Zahlenwerthe für die Dampfspannungen sind im folgenden Aufsatz angeben. Die Differenzen Δ, die im Falle der Säuren constant sind, zeigen hier sentliche Unterschiede, wie folgende Zusammenstellung ergiebt.

Name	Siedepunkt bei dem Druck von									
	10 *mm*	Δ	100 *mm*	Δ	200 *mm*	Δ	400 *mm*	Δ	600 *mm*	Δ
hylalkohol .	− 14·6	37·2	22·6	13·6	36·2	15·1	51·3	9·7	61·0	7·3
hylalkohol .	− 2·5	37·0	34·5	13·5	48·0	14·9	62·9	9·5	72·4	7·2
pylalkohol .	13·6	37·8	51·4	13·9	65·3	15·5	80·8	10·0	90·8	7·6
butylalkohol .	22·5	38·2	60·7	14·3	75·0	15·8	90·8	10·1	100·9	7·7
amylalkohol .	41·0	40·2	11·2	14·9	96·1	16·8	112·9	10.9	123·8	8·3

Name	Siedepunkt bei dem Druck von								
	800 *mm*	Δ	1000 *mm*	Δ	1200 *mm*	Δ	1400 *mm*	Δ	1600 *mm*
hylalkohol .	68·3	6·0	74·3	5·0	79·3	4·5	43·8	4·0	87·8
hylalkohol .	79·6	5·8	85·4	4·8	90·2	4·3	94·5	3·9	98·4
pylalkohol .	98·4	6·2	104·6	5·3	109·9	4·6	114·5	4·2	118·7
butylalkohol .	108·6	6·2	114·8	5·3	120·1	4·7	124·8	4·1	128·9
amylalkohol .	132·1	6·9	139·0	5·8	146·8	5·2	150·0	4·7	154·7

19) Endlich hat BARUS[2]) in einem Apparat, der hohe Temperatur auszuhalten d zu messen gestattete, die Siedepunkte einiger Substanzen mit hohem Schmelzmkt zwischen 0 und 1 Atm. Druck beobachtet. Seine Resultate liessen sich rch die DUPRÉ'sche Formel (s. unten)

$$\log P = A - \frac{B}{T} - C \log T$$

rstellen, worin P in *mm* Hg, T (absolut) in C° ausgedrückt sind. Es zeigte ch, dass die Constante C für Wasser, Schwefel, Cadmium, Zink, Wismuth denlben Werth 3·868 besitzt, und die anderen Constanten waren:

	A	*B*		*A*	*B*
Wasser . .	19·324	2795	Zink . . .	20·98	8619
Schwefel . .	19·776	4458	Wismuth . .	21·51	12862
Cadmium . .	20·63	7443			

Doch sind diese Bestimmungen naturgemäss wegen der Schwierigkeit der Temperaturmessungen noch sehr ungenau.

f) Messungen bis zur kritischen Temperatur.

20) Während sich die meisten Beobachter bei den Messungen der Dampfannungen auf die leicht herzustellenden und zu messenden Druckintervalle von bis zu 1 oder einigen Atm. beschränkten, wurde die Frage nach dem vollndigen Verlauf der Dampfspannungen immer wichtiger. Da die Dampf-

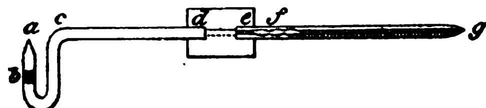
[1]) G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 645. 1891.

[2]) BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

spannungen ihre obere Grenze in dem kritischen Druck, die Siedetemperaturen ihre obere Grenze in der kritischen Temperatur finden, so war es wichtig, den ganzen Verlauf der Dampfspannungen bis zu dieser Grenze kennen zu lernen.

Dies wurde zuerst von SAJOTSCHEWSKI ausgeführt.

21) SAJOTSCHEWSKI[1]) bediente sich des folgenden Apparats, um die Dampfspannungen bis zur kritischen Temperatur zu verfolgen. In Fig. 609 sieht man zwei dickwandige Glasröhren, *abcd* und *efg*, die durch einen eisernen Klotz mit einander verbunden sind. In der ersten befindet sich bei *b* die untersuchte Flüssigkeit, über ihr bei *ba* ist der Dampfraum. Von *b* aus geht Quecksilber durch den Klotz hindurch zur Röhre *efg*, deren abgeschlossene Luft als Manometer dient. Sie ist vorher calibrirt. Das Kniestück *abc* wird in einem Luftbade (!) erwärmt. Zur Untersuchung kamen folgende Substanzen:



(Ph. 609.)

Aether, Schwefelkohlenstoff, Schweflige Säure, Alkohol, Chloräthyl, Benzol, Aceton, Aethylacetat, Chloroform, Methylformiat, Methylacetat, Diäthylamin.

Jedoch sind in dem Referat in den Beiblättern nur die Zahlen für Aether ausführlich angegeben und es ist fraglich, ob für die andern Substanzen die Zahlen publicirt sind. Mit demselben Apparat untersuchte NADEJDINE[2]) die Dampfspannungen von Methylalkohol und Isoamylen bis zum kritischen Punkt. Er benutzte als Druckmesser ein Wasserstoffmanometer.

22) Die Untersuchung der verflüssigten Gase war naturgemäss leichter von der kritischen Temperatur nach unten, als umgekehrt von tieferen Temperaturen bis zu kritischen auszuführen. Solche Messungen wurden von CAILLETET, VINCENT und CHAPPUIS, WROBLEWSKI, OLSZEWSKI, DEWAR, AMAGAT, CHAPPUIS und RIVIÈRE und einigen andern ausgeführt. Die Resultate sind im folgenden Aufsatz enthalten.

Für andere Flüssigkeiten führten nach der Isothermenmethode RAMSAY und YOUNG (Essigsäure, Benzol, Fluorbenzol, CCl_4, $SnCl_4$, Aether-, Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol) und BATTELLI (Aether, Wasser, Schwefelkohlenstoff, Alkohol), solche vollständige Bestimmungen aus.

g) Spannkraft der Quecksilberdämpfe.

23) Die Frage nach den Dampfdrucken gesättigten Quecksilberdampfes bei niedrigen Temperaturen bis etwa 160° ist besonders wichtig, da in allen durch die Quecksilberluftpumpe erzeugten Vacuis der Druck des Quecksilberdampfes herrschen muss. Die Versuche von REGNAULT[3]) geben untereinander sehr abweichende Zahlen bei niederen Temperaturen nur noch mehr abweichende von den Zahlen, die er aus der BIOT'schen Formel

$$log\, P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

berechnet hat, deren 5 Constanten er aus den Beobachtungen bei

$t =$	0	128	256	384	512°

zu

$P =$	0·02	2·03	87·88	1267·30	7530·3 *mm*

---

[1]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

[2]) NADEJDINE, Beibl. 7, pag. 678. 1883.

[3]) REGNAULT, Expériences II, pag. 506. 1862.

stimmte. Dabei ist der Werth für 0° nicht beobachtet, sondern aus dem ırvenzug extrapolirt. Es ergeben sich so folgende Zahlen für die berechneten d die in 3 Beobachtungen gemessenen Werthe:

Berechnet		Beobachtet					
		I		II		III	
t	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*
0	0·02	23·57	0·068	25·39	0·034	100·6	0·56
20	0·037	38·01	0·098	49·15	0·087		
40	0·0767	100·6	0·555	72·74	0·183		
70	0·2410			100·11	0·407		
100	0·7455						

Die berechneten und die in den 3 Beobachtungsreihen gefundenen Zahlen ichen also schon in der ersten Decimale von einander ab.

24) Aus diesem Grunde hat HAGEN [1]) die statische Methode für diesen Zweck was geändert, sodass er den Niveauunterschied zweier Barometerröhren, die ren unteren Theil gemeinschaftlich hatten, und von denen die eine dauernd ıf 0°, die andre zunächst auf tieferen, dann auf höheren Temperaturen als 0° :halten wurde, genau mittelst eines Ocularmikrometers in einem Fernrohr beimmen konnte. Es wurde jedesmal der Unterschied der Drucke des Dampfes on der Temperatur *t* gegen den Druck bei 0° bestimmt. Aus den Versuchen ei tiefen Temperaturen ergab sich, dass der Unterschied der Drucke bei der rstarrungstemperatur des Quecksilbers und bei 0° gleich 0·015 *mm* ist. Nimmt ıan also an, dass über festem Quecksilber der Dampfdruck 0 ist, so ist bei 0° er Druck 0·015 *mm*. Die Versuche bei höheren Temperaturen ergaben dann ›lgende Zahlen:

t =	0	50°	100°	150°	200°
P =	0·015	0·042	0·21	1·92	15·95

Die letzten beiden Zahlen sind wegen der schon erheblichen Verdunstungs;eschwindigkeit nicht sicher. Bis zu 100° hat man dann, wenn man die Contanten der BIOT'schen Formel aus den 5 Beobachtungen berechnet, folgende Verthe von *P*, die mit denen von REGNAULT zusammengestellt sind.

t	*P* HAGEN	*P* REGNAULT	*t*	*P* HAGEN	*P* REGNAULT
0	0·015	0·0200	60	0·055	0·1643
10	0·018	0·0268	70	0·074	0·2410
20	0·021	0·0372	80	0·102	0·3528
30	0·026	0·0530	90	0·144	0·5142
40	0·033	0·0767	100	0·21	0·7455
50	0·042	0·1120			

Die HAGEN'schen Zahlen sind also nur die Hälfte bis ein Drittel der REGNAULT'schen.

Dagegen ergab sich aus zwei Versuchen von MC. LEOD [2]), bei denen er die Quecksilbermenge, die bei gewöhnlicher Temperatur verdampft war, durch Wägung bestimmte, und das MARIOTTE'sche Gesetz anwendete, dass bei gewöhn-

[1]) HAGEN, WIED. Ann. 16, pag. 610. 1882.
[2]) MC. LEOD, Rep. Brit. Ass. 1883.

licher Temperatur der Druck des Quecksilbers 0·00574 *mm* ist, also wieder nur etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ von den von HAGEN bestimmten.

25) Auch HERTZ[1]) fand in einer interessanten Arbeit kleinere Zahlen als HAGEN bei niederen Temperaturen. Er beobachtete die Druckdifferenz des Quecksilberdampfes in zwei offenen Manometern, von denen das eine auf Zimmertemperatur, das andere auf variabler Temperatur gehalten war. Die offenen Schenkel beider Manometer communicirten mit einander und enthielten Luft von geringem Druck. Die Beobachtungen zeigten nennbare Unterschiede erst bei 50°. Indem nun HERTZ die für niedere Spannungen, bei denen das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folgt, wichtige Formel

$$P = k_1 T^{1-\frac{s-c}{\gamma R}} e^{-\frac{k_2}{T}}$$

anwendete (über ihre Herleitung s. o. pag. 487), konnte er aus zwei Beobachtungen die Constanten k_1 und k_2 bestimmen, während die übrigen Constanten bekannt sind. Es ist s = specifische Wärme der Flüssigkeit = 0·0332, c = specifische Wärme (überhitzten) Quecksilberdampfs = 0·0179. I und R sind bekannt. Aus dieser Formel, die übrigens mit der DUPRÉ'schen Formel (s. unten) übereinstimmt, ergaben sich folgende Werthe von P.

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
0	0·00019	80	0·093	160	4·38
10	0·00050	90	0·165	170	6·41
20	0·0013	100	0·285	180	9·23
30	0·0020	110	0·478	190	13·07
40	0·0063	120	0·779	200	18·25
50	0·013	130	0·24	210	25·12
60	0·026	140	1·93	220	34·90
70	0·050	150	2·93		

Die Zahlen sind also bei 0° nur der hundertste Theil von denen von HAGEN.

26) RAMSAY und YOUNG[2]) bestimmten darauf die Dampfspannungen des Quecksilbers bei niedrigen Temperaturen indirekt durch Beobachtungen bei höheren Temperaturen und Berechnung. Sie wendeten nämlich zur Berechnung die von ihnen als gültig erwiesene Formel (s. unten) an, dass

$$R' = R + c(t' - t)$$

ist. Darin sind R und R' die Verhältnisse der absoluten Temperaturen T und δ resp. T' und δ', welche einerseits Quecksilber, andererseits eine andre Substanz speciell Wasser) haben, wenn sie gleiche Drucke, nämlich das eine Mal P, das andre Mal P' haben. t' und t sind die betreffenden Temperaturen des Wassers (und c ist eine kleine Constante, die aus den Beobachtungen zu berechnen ist So fanden sie für Quecksilber folgende Drucke, die mit den von HERTZ angegebenen gut übereinstimmen.

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
40	0·008	120	
50	0·015	140	1·763
60	0·029	160	4·015
70	0·052	180	8·535
80	0·092	200	17·015
90	0·160	220	31·975
100	0·270		

[1]) HERTZ, WIED. Ann. 17, pag. 193. 1882.

[2]) RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 37. 1886.

b) Mischungen von Dämpfen untereinander und mit Gasen.

27) Wenn in dem Dampfraum über einer Flüssigkeit noch ein fremdes Gas rhanden ist, so übt das zunächst, wenn es in geringer Menge vorhanden ist, ch den Versuchen von REGNAULT[1]) und MAGNUS[2]) keinen Einfluss auf den uck des Dampfes aus. Der Gesammtdruck ist gleich dem Druck des Dampfes d dem des Gases für sich, wenn jedes den ganzen Raum allein erfüllen rde. Es gilt also hier auch das DALTON'sche Gesetz des Partialdrucks, wie gemengten Gasen. REGNAULT untersuchte dies für die Dämpfe von Aether, wefelkohlenstoff, Benzol und Luft. Daraus ersieht man aber zunächst, dass, n der Dampfraum über einer Flüssigkeit nicht vollkommen luftfrei ist, dass dann der beobachtbare Gesammtdruck als abhängig von dem Volumen des npfraums ergeben muss, und dass man fälschlicher Weise durch derartige bachtungen annehmen würde, dass der Druck des gesättigten Dampfes selbst ängig ist vom Volumen[3]). Ist das beigemischte Gas aber in grösserer Menge handen, resp. steht es unter hohem Druck, so ist die einfache Summirung der tialdrucke nicht mehr richtig, oder mit anderen Worten, das DALTON'sche etz der Partialdrucke gilt nicht mehr streng. Kleine Abweichungen von demen constatirten zunächst KRÖNIG[4]), und TROOST und HAUTEFEUILLE[5]). Daen fand ANDREWS[6]), der bei sehr hohen Drucken arbeitete, sehr erhebliche weichungen vom DALTON'schen Gesetz. Er untersuchte zunächst Mischungen Kohlensäure und Luft und fand, dass durch die Anwesenheit des indifferenten ses der Verflüssigungsdruck ausserordentlich gesteigert wird. Während reine, sige Kohlensäure bei 7·6° den Dampfdruck $P = 42{\cdot}5$ Atm. besitzt, also auch bei sem Drucke gasförmige Kohlensäure bei 7·6° condensirt wird, wurde ein Gemenge 3 Vol. Kohlensäure und 4 Vol. Stickstoff noch bei 283·9 Atm. nicht flüssig. Die Verflüssigungsdrucke der Gase wachsen also ganz bedeutend durch Zuschung von fremden Gasen. Dies würde natürlich an sich noch gar nicht gen das Gesetz der Partialdrucke sprechen. ANDREWS[7]) hat dann noch sehr führliche weitere Untersuchungen über das Gemenge von 3 Vol. CO_2 und Vol. N und von 3·43 Vol. Kohlensäure mit 1 Vol. Stickstoff angestellt. Die obachtungen von ANDREWS, insbesondere die Druckmessungen, die mit einem sserstoffmanometer ausgeführt wurden, sind von GALITZINE[8]) und MARGULES[9]) echnet worden. Es ergab sich, dass im Allgemeinen die Summe der Partialcke beider Substanzen grösser ist als der beobachtete Gesammtdruck, sodass durch die Anwesenheit des Gases der Druck des gesättigten Dampfes bei icher Temperatur kleiner wird, als bei deren Abwesenheit. Dasselbe fanden GLIELMO und MUSINA[10]) bei Mischungen von Aetherdampf mit Luft, Wasserstoff, hlensäure, ferner bei Schwefelkohlenstoffdampf mit Luft. Doch kommt nach Beobachtungen BRAUN's[11]) auch der umgekehrte Fall vor, dass der beobachtete

---

[1]) REGNAULT, Expériences II, pag. 679. 1890.
[2]) MAGNUS, POGG. Ann. 38, pag. 481. 1836.
[3]) WÜLLNER u. GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 607. 1888.
[4]) KRÖNIG, POGG. Ann. 123, pag. 299. 1867.
[5]) TROOST u. HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 83, pag. 333, 975. 1871.
[6]) ANDREWS, Phil. mag. (5) 1, pag. 78. 1871.
[7]) ANDREWS, Phil. Trans. 178 A, pag. 45. 1887.
[8]) GALITZINE, WIED. Ann. 41, pag. 595. 1890.
[9]) MARGULES, Wien. Ber. 98, Juni 1889.
[10]) GUGLIELMO und MUSINA, Riv. sc. industr. Firenze 19, pag. 185. 1887.
[11]) BRAUN, WIED. Ann. 34, pag. 943. 1888.

Gesammtdruck kleiner ist als die Summe der Partialdrucke. GALITZINE[1]) fi seinen eigenen Versuchen, die er mit den Dämpfen von Wasser, Aeth Chloräthyl in mit Luft erfüllten Räumen anstellte, keine wesentlichen Abweic vom DALTON'schen Gesetz.

B. Dampfspannungen gemischter Flüssigkeiten.

28) Wenn zwei flüchtige Flüssigkeiten mit einander gemischt sind, auch in dem Dampfraum über ihnen ein Gemisch der beiden Dämp handen. Der Druck des Dampfgemisches ist aber nicht gleich der Sum Drucke, welche jede Substanz für sich ausüben würde. MAGNUS[2]) und na REGNAULT untersuchten diese Frage. REGNAULT[3]) unterschied drei Klass Mischungen:

1) Mischungen zweier Substanzen, welche sich nicht merklich in e lösen.

2) Mischungen zweier Substanzen, welche sich theilweise (in begi Maasse) in einander lösen.

3) Mischungen zweier Substanzen, welche sich in allen Verhältni einander lösen.

Von der Klasse 1) untersuchte REGNAULT die Mischungen von

Wasser und Schwefelkohlenstoff
Wasser und Kohlenstofftetrachlorid
Wasser und Benzol.

Für diese Klasse gilt das DALTON'sche Gesetz: Der beobachtete druck ist die Summe der Partialdrucke.

Von der Klasse 2) untersuchte er nur ein Gemisch von Wasser und von gleichem Volumen. Die Dampfspannung war nicht die Summe der ei Spannungen, sondern merklich die des Aethers allein.

Zur Klasse 3) gehören die meisten Substanzen. Von diesen untersu

3 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Aether,
2 Mischungen von Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff
1 Mischung von Benzol und Alkohol.

Es sei das Resultat einer dieser Messungen angeführt.

Temperatur	P der Mischung	P von CS_2	P von CCl_4
11·98	143·82	216·1	64·4
21·09	206·71	311·0	98·2
35·12	349·23	522·8	177·6
41·50	436·52	649·5	228·5

Als allgemeines Resultat ergab sich, wie schon MAGNUS gefunden dass im Allgemeinen die Spannung des Gemisches zwischen den Spann der einzelnen Substanzen liegt. Es giebt aber auch eine grosse Zahl vo mischen, für welche die Dampfspannung grösser ist, als die grösste der l Bestandtheile, dagegen kleiner als die Summe der Spannungen der l Bestandtheile[4]).

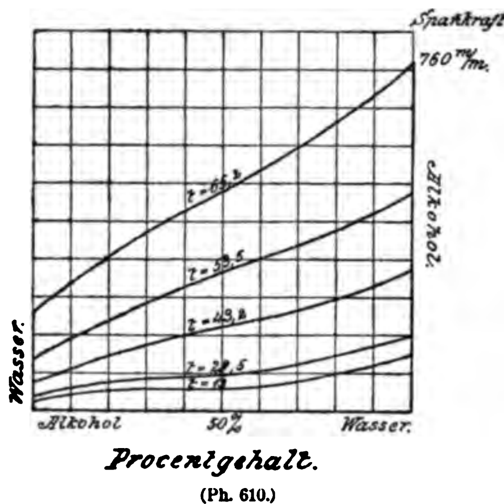
---

1) GALITZINE, l. c.
2) MAGNUS, POGG. Ann. 38, pag. 488. 1836.
3) REGNAULT, Exp. II, pag. 715.
4) S. auch WÜLLNER, POGG. Ann. 129, pag. 353. 1866.

Dieses Resultat sagt also aus, dass der normale Siedepunkt eines Gemisches mer tiefer liegt, als der Siedepunkt desjenigen Bestandtheils, welcher schwerer det, also höheren Siedepunkt besitzt.

Von diesem Gesetz fand aber ROSCOE eine Ausnahme, indem ein Gemisch n 77·5 ꝑ Ameisensäure und 22·5 ꝑ Wasser bei 107° normal siedet, während neisensäure selbst bei 101·1, Wasser bei 100° siedet.

29) Diese Frage wurde von KONOWALOW[1]) ausführlich untersucht an schungen von homologen Säuren t Wasser und homologen Alkolen mit Wasser. Er wendete : statische Methode an und ass die Spannungen einer ihe von Mischungen dieser bstanzen mit Wasser. Die sultate sind am besten in der rm von Curven zu ersehen, ren Abscissen die Procentgehalte Wasser resp. Säure oder Alkohol d deren Ordinaten die beobhteten Spannkräfte sind. Diese irven zerfallen in drei Typen.



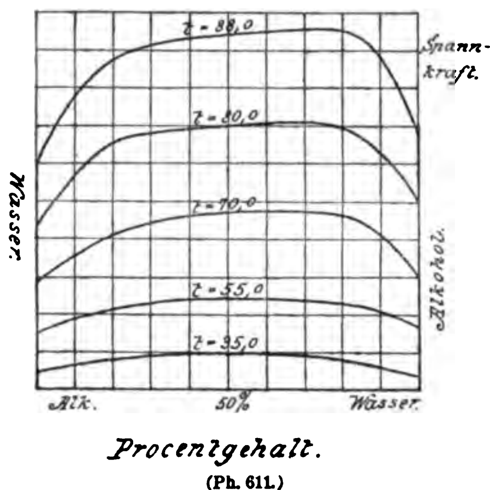
(Ph. 610.)

1. Typus, Curven Fig. 610 lethylalkohol und Wasser). Die annkräfte aller Mischungen liem zwischen denen der beiden standtheile. Zu dieser Klasse hören:

Methylalkohol, Aethylalkohol }
Essigsäure, Propionsäure } mit Wasser.

2. Typus, Curven Fig. 611 (Propylalkohol und Wasser). Die Gemische haben össere Spannkräfte, als jeder der iden Bestandtheile. Ein bestimmtes misch hat also ein Maximum r Spannkraft.

Zu diesem Typus gehören Propylkohol, Isobutylalkohol und Butterıre.



(Ph. 611.)

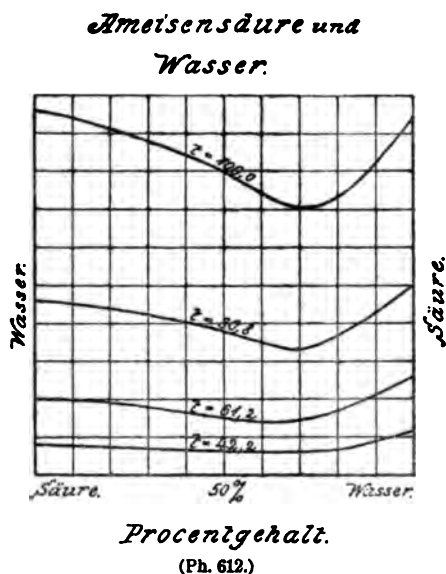
3. Typus, Curven Fig. 612. Die annkräfte der Mischungen sind iner als die jedes der beiden standtheile. Das einzige Beispiel für bietet die obenerwähnte Mihung von Ameisensäure mit Wasser. n bestimmtes Gemisch hat also ı Minimum der Spannkraft.

Aus diesen Resultaten folgert n KONOWALOW: Jede Mischung, r ein Minimum oder ein Maxi-

[1]) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34, 219. 1881.

mum der Spannkraft entspricht, hat bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung wie ihr Dampf.

ε. Mischungen, die zum Typus 1 gehören, geben niemals ein constant siedendes Gemisch. Von welchem Mischungsverhältniss man auch ausgeht, bei fortgesetzter fractionirter Destillation geht stets die Flüssigkeit von höherer Spannung rein über, die von kleinerer Spannung bleibt zurück.



(Ph. 612.)

Bei Gemischen vom Typus 2 erhält man durch fractionirte Destillation ein Gemisch von minimaler Siedetemperatur, welches constant siedet. Bei weiterer Destillirung des Rückstandes erhält man schliesslich die eine der beiden Substanzen selbst.

Bei Gemischen vom Typus 3 erhält umgekehrt bei fortgesetzter Destillation der Rückstand die Zusammensetzung, die die minimale Spannkraft besitzt, das endliche Destillat aber ist dasjenige von beiden Bestandtheilen, welche mit der ursprünglichen Mischung auf derselben Seite des Minimums liegt.

Für Flüssigkeiten, die sich nicht vollständig mischen, also Schichten bilden, leitet ferner KONOWALOW den Satz ab, dass jede von beiden Schichten dieselbe Spannkraft besitzen muss, obwohl sie ganz verschieden zusammengesetzt sind. z. B. bei Aethyläther und Wasser bildet die obere Schicht eine Mischung von 1 Thl. Wasser und 33 Thln. Aether, die untere eine Mischung von 1 Thl. Wasser und $\frac{1}{10}$ Thl. Aether, beide aber hatten dieselbe Dampfspannung (432·2 u. 430·1). Dasselbe gilt für alle untersuchten schichtenbildenden Substanzen. Daraus folgt, dass zwei Flüssigkeiten, die Schichten bilden, innerhalb gewisser Grenzen der Concentration immer dieselbe Siedetemperatur haben. Das gilt nicht mehr für Mischungen von mehr als zwei Flüssigkeiten.

30) Aus der mechanischen Wärmetheorie lässt sich, wie PLANCK[1]) gezeigt hat, wenn man die Dampfspannungen solcher Mischungen kennt, berechnen, welche Zusammensetzung das Dampfgemisch hat, wenn die Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches constant ist (s. o. pag. 512). Die Schlüsse von PLANCK gelten allerdings streng nur für verdünnte Lösungen. Aus seinen Formeln berechnet PLANCK, dass bei dem Versuche von KONOWALOW über Ameisensäure und Wasser, bei denen die Concentration des flüssigen Gemisches (Zahl der Moleküle Ameisensäure, dividirt durch die Gesammtzahl der Moleküle) 0·115 betrug, der Dampf bei den verschiedenen Temperaturen folgende Concentration c_1' hatte:

t =	18·9	42·35	61·35	80·8	100·0
c_1' =	0·058	0·045	0·043	0·050	0·061.

Der Gehalt an Säure im Dampf ist ungefähr halb so gross, wie in der Flüssigkeit.

1) PLANCK, OSTWALD's Zeitschr. 2, pag. 705. 1888.

Umgekehrt lag bei Isobutylalkohol in Wasser, als die Flüssigkeit eine Concentration 0·016 hatte, die Concentration des Dampfes c_1' bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0·23 und 0·34, also war der Gehalt an Alkohol im Dampfe etwa 20 Mal so gross wie in der Flüssigkeit.

Die Verschiedenheit der Zusammensetzung des Dampfes und der Flüssigkeit, wie sie aus der PLANCK'schen Formel sich ergiebt, ist von WINKELMANN[1]) experimentell untersucht worden, indem er die Brechungsexponenten der Flüssigkeit sowohl, wie die der aus dem Dampf condensirten Flüssigkeit maass. Er untersuchte Mischungen von Propylalkohol und Wasser und fand die Formel von PLANCK im Wesentlichen bestätigt.

i) Dampfspannung von Lösungen.

31) Die Eigenschaften der Lösungen sind im Laufe der letzten Jahre ausschliesslich Gegenstand der Untersuchung der physikalischen Chemie geworden. Sie bilden ein Hauptkapitel dieser neuen Disciplin und sind daher auch in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD ausführlich behandelt. Es soll daher für dieses Handbuch der Physik genügen, die hauptsächlichen Resultate und die Literatur über diese Frage zusammenzustellen. Aus der Salzlösung eines Salzes in Wasser entwickelt sich durch Verdampfung reiner Wasserdampf. Man kann eine Salzlösung als eine Mischung zweier Substanzen betrachten, von denen die eine unendlich wenig flüchtig ist (bei den in Frage kommenden Temperaturen). Es zeigte sich schon frühe[2]), dass Salzlösungen einen höheren Siedepunkt besitzen als reines Wasser. Daraus folgt, dass bei gleicher Temperatur der Druck des gesättigten Wasserdampfs über einer Salzlösung kleiner ist als der Druck des gesättigten Wasserdampfs über reinem Wasser. Die Lösung eines Salzes in Wasser bewirkt also eine Verminderung des Dampfdruckes unter gleichen Verhältnissen. Messende Versuche über diese Druckverminderung stellten zunächst GAY-LUSSAC, PRINSEP und vor allem v. BABO[3]) an, welch letzterer den Satz aufstellte, dass die relative Erniedrigung des Dampfdruckes bei einer und derselben Salzlösung für alle Temperaturen dieselbe ist, welche Aussage als BABO'sches Gesetz bezeichnet wird.

32) Ausführliche Untersuchung über die Grösse dieser Dampfdruckverminderung bei Lösungen verschiedener Salze und von verschiedenem Procentgehalt hat WÜLLNER[4]) angestellt. Im Allgemeinen ergab sich die Dampfdruckverminderung proportional dem Procentgehalt der Lösungen und nicht bei allen Temperaturen gleich. Aus den WÜLLNER'schen Zahlen zog OSTWALD[5]) den Schluss, dass, wenn man die Dampfdruckerniedrigungen bei verschiedenen Lösungen nicht bei gleichem Procentgehalt, sondern bei gleicher Zahl von Molekülen des gleichen Körpers in derselben Wassermenge vergleicht, dass dann diese »molekularen Dampfdruckerniedrigungen« für die verschiedenen Salze nicht sehr verschieden ausfallen.

Dieser Schluss wurde von TAMMANN[6]), der eine ausführliche experimentelle Untersuchung der Salzlösungen ausgeführt hatte, dahin modificirt, dass die mole-

---

[1]) WINKELMANN, WIED. Ann. 39, pag. 1. 1890.

[2]) FARADAY, Ann. chim. phys. 20, pag. 324. 1820. — GRIFFITH, POGG. Ann. 2, pag. 227. 1824. — LEGRAND, Ann. chim. phys. 59, pag. 423. 1835.

[3]) BABO, Ueber die Spannkraft des Wasserdampfs in Salzlösungen. Freiburg 1847.

[4]) WÜLLNER, POGG. Ann. 103, pag. 529. 1858; 105, pag. 85. 1858; 110, pag. 564. 1860.

[5]) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie, 1. Aufl. 1883, 2. Aufl. 1, pag. 703.

[6]) TAMMANN, WIED. Ann 24, pag. 523 1885, u. PAUCHON, Compt. rend. 89, pag. 752. 1879.

kulare Dampfdruckerniedrigung bei ähnlichen Salzen nahezu denselben Werth hat. Allerdings gilt dieser Satz nur für verdünnte Lösungen. Von den folgenden Untersuchungen ist zunächst diejenige von EMDEN[1]) zu erwähnen, welcher das BABO'sche Gesetz für eine Reihe von Salzen bestätigt fand, für welche es WÜLLNER nicht gültig fand. Diesen Schluss konnte er dadurch ziehen, dass er zeigte: so wie die Dampfspannungen über reinem Wasser sich nach MAGNUS durch die Formel $p = a \cdot 10^{\frac{bt}{c+t}}$ darstellen lassen, so lassen sich auch die Dampfspannungen über einer Salzlösung durch $p' = a' 10^{\frac{bt}{c+t}}$ darstellen, wo also die Temperaturfunction denselben Werth hat, wie für Wasser, so dass also $\frac{p'}{p}$, also auch $\frac{p-p'}{p}$ unabhängig von der Temperatur ist.

33) Eine wesentliche Klärung aller Fragen, die sich auf die Dampfdruckerniedrigung in ihrer Abhängigkeit von der Natur der Salze bezogen, brachten die Arbeiten von RAOULT[2]). Er untersuchte nicht wässrige Salzlösungen, sondern Lösungen von Substanzen in Aether und kam dadurch sofort zu einfachen Resultaten; nämlich

1) Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist unabhängig von der Temperatur (Gesetz von BABO).

2) Die relative Dampfdruckerniedrigung bei einer und derselben Substanz ist dem Procentgehalt der Lösung proportional (ausser bei sehr concentrirten Lösungen). Also ist die molekulare Dampfdruckerniedrigung bei einem Salz constant, unabhängig von der Concentration.

3) Die molekulare Dampfdruckerniedrigung ist für alle Stoffe in demselben Lösungsmittel die gleiche.

Diesen drei Gesetzen fügte er bald[3]) als viertes hinzu:

4) In verschiedenen Lösungsmitteln sind die relativen Dampfdruckerniedrigungen verschiedener Substanzen gleich, wenn die numerische Concentration der Lösung die gleiche ist. Unter numerischer Concentration ist verstanden das Verhältniss der Zahl der Moleküle des gelösten Körpers zur Gesammtzahl der Moleküle (Lösungsmittel + gelöster Körper).

Aus den Gesetzen drei und vier ergiebt sich also, dass, wenn nur die numerischen Concentrationen gleich sind, es weder auf die Natur des Lösungsmittels, noch auf die Natur des gelösten Körpers ankommt. In allen Fällen erhält man bei gleicher Concentration auch die gleiche relative Dampfdruckerniedrigung.

Ist also n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers, N die des Lösungsmittels, so ist $\frac{n}{N+n}$ die numerische Concentration. Ist ferner $\frac{P-p}{P}$ die relative Dampfdruckerniedrigung, so hängt also $\frac{P-p}{P}$ nur ab von $\frac{n}{N+n}$. Nach der mechanischen Wärmetheorie (s. o. pag. 511) ist für verdünnte Lösungen direkt

$$\frac{P-p}{P} = \frac{n}{N+n}.$$

Daraus hat man nun umgekehrt ein Mittel, wenn man die relative Dampfdruckerniedrigung misst und wenn man das Molekulargewicht des Lösungs-

1) EMDEN, WIED. Ann. 31, pag. 145. 1887.
2) RAOULT, Compt. rend. 103, pag. 1125. 1886.
3) RAOULT, Compt. rend. 104, pag. 1430. 1887. — OSTWALD, Zeitschr. 2, pag. 353. 1888.

:els kennt, das Molekulargewicht des gelösten Körpers zu bestimmen. Denn ı findet direkt aus der Formel die Zahl der (Gramm-) Moleküle in der Lösung. ıe Methode der Molekulargewichtsbestimmung wird jetzt in der Chemie häufig :wendet[1]).

34) Die Lösungen von Salzen in Wasser zeigen complicirte Verhältnisse, sie en direkt den einfachen Gesetzen nicht, die RAOULT für Lösungen in anderen ısigkeiten aufgestellt hatte und die aus der mechanischen Wärmetheorie sich nothwendig ergeben. Die Grössen $\frac{P-p}{p}$ sind nicht gleich $\frac{n}{N+n}$, sondern ch $i\frac{n}{N+n}$, wo i zwischen 1 und 2 bei verschiedenen Salzen und Concen-ionen schwankt. Die Erklärung, die die moderne physikalische Chemie für ıe Thatsache angenommen hat, ist bekanntlich die, dass bei Lösungen in ıser die Salze eine mehr oder minder weitgehende Dissociation erfahren, so ı die Zahl der Moleküle in der Flüssigkeit nicht diejenige ist, welche sich dem Molekulargewicht ergiebt, sondern 1 bis 2 mal so gross. Aus den aus-rlichen Messungen von TAMMANN[2]) lassen sich dann die Dissociationsgrade . verschiedenen Concentrationen bestimmen.

Veränderung der Spannung gesättigten Dampfes durch capillare und elektrische Kräfte.

35) Dass der Druck gesättigten Dampfes nur eine Function der Temperatur ist pag. 480 aus der Lehre vom thermodynamischen Potential abgeleitet 'den. Die Schlussweise dabei war folgende: Eine homogene Flüssigkeit ist hrem Zustand vollständig bestimmt durch zwei Variable, etwa Druck p und nperatur T. Ebenso ist ein homogener (im Allgemeinen ungesättigter) Dampf ch die zwei Variablen p und T bestimmt. Soll nun Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und dem Dampf vorhanden sein, so muss eine Beziehung ıchen p und T obwalten. Der Dampf ist dann nicht mehr ungesättigt, dern gesättigt und die Gleichgewichtsbedingung ist

$$\Phi(p, T) = \psi(p, T),$$

Φ und ψ das thermodynamische Potential der Flüssigkeit resp. des Dampfes Anders geschrieben lautet die Gleichung:

$$P = f(T),$$

P der Druck des gesättigten Dampfes ist. Ist aber der Zustand der Flüssig- : nicht bloss von p und T abhängig, sondern noch von anderen Grössen, ʒ. von der Krümmung der Oberfläche durch Capillaritätskräfte, so folgt, dass ausser von T auch von dieser Krümmung abhängen muss. Oder ist die ssigkeit noch elektrisirt, so dass ihr Zustand auch von ihrer Ladung abhängt, muss P ausser von der Temperatur noch von dieser Ladung abhängen.

36) Den Einfluss der Krümmung der Oberfläche, resp. der Capillarspannung auf den Druck des gesättigten Dampfes hat W. THOMSON bereits 1870 erkannt l in einer Formel ausgedrückt. Ist nämlich P der Dampfdruck über einer enen und p der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche, so zeigte dass

$$P - p = \frac{S\delta}{d-\delta}\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right)$$

---

[1]) OSTWALD, Lehrb. d. allg. Chemie 7, pag. 720 ff. — BECKMANN, OSTWALD's Zeitschr, 'ag. 551. 1889.

[2]) TAMMANN, Mem. Ac. de St. Petersbourg 35, No. 9. 1887.

ist, worin d und δ die Dichtigkeit der Flüssigkeit resp. des Dampfes, S die Oberflächenspannung, r_1 und r_2 die Hauptkrümmungsradien der Oberfläche sind. Bei concaver Oberfläche (Wasser) in capillaren Röhren ist $p < P$, bei convexer Oberfläche (Quecksilber) ist $p > P$.

Die Formel von THOMSON wurde von WARBURG[1]) und R. v. HELMHOLTZ[2]) auf anderem thermodynamischen Wege, von FITZGERALD[3]), STEFAN[4]), GALITZINE[5]) mehr auf molekulartheoretischem Wege abgeleitet.

37) Ebenso hat BLONDLOT[6]) und nach ihm WARBURG gezeigt, dass der Druck p über einer elektrisch geladenen Oberfläche sich von dem normalen Druck P so unterscheidet, dass

$$P - p = \frac{\delta}{d - \delta} R.$$

Darin ist R der elektrische Druck an der Oberfläche, nämlich $R = 2\pi h^2$, wo h die Dichtigkeit der Elektricität an der Oberfläche ist.

l) Dampfspannung über festen Körpern.

38) REGNAULT[7]) richtete bei seinen Untersuchungen über die Dampfspannungen seine Aufmerksamkeit besonders darauf, ob der Uebergang einer Flüssigkeit in den festen Zustand einen Einfluss auf den Druck des darüber stehenden Dampfes habe. Er untersuchte zu dem Zweck die Dampfspannungen über Eis von — 32 bis 0° und von unterkühltem Wasser, ferner die Dampfspannungen von Benzol in der Nähe des Schmelzpunktes von 0° an, wo Benzol fest, bis 5·32, wo es flüssig ist (der Schmelzpunkt war bei 4·45°), endlich die Dampfspannungen über festem und flüssigem Bromäthyl, das bei 9·53° schmilzt, zwischen 0° und 12·35°. Als er die Curven des Dampfdrucks über der festen und flüssigen Substanz auftrug, konnte er durchaus keinen Unterschied merken. Die Curven fielen in dem gemeinschaftlichen Theil zusammen und bilden sonst einen continuirlichen Curvenzug. Er glaubte daher das Gesetz aussprechen zu können, dass die Erstarrung einer Flüssigkeit keinen Einfluss auf die Dampfspannung hat. Indess erhob KIRCHHOFF[8]) gegen diesen Schluss auf Grund der mechanischen Wärmetheorie einen Einwand, indem er zeigte, dass die Dampfdruckcurve über der Flüssigkeit und die über dem festen Körper mindestens zwei verschiedene Tangenten bei der Schmelztemperatur haben müsse. Ob sie sonst an den Schmelzpunkten überhaupt zusammenfallen, darüber sagt seine Formel nichts aus. KIRCHHOFF zeigte auch, dass die Curven von REGNAULT einen solchen Knick andeuten.

39) Die Frage wurde experimentell zuerst wieder aufgenommen von RAMSAY und YOUNG[9]). Sie führten an Eis und Wasser und später[10]) an festem und

---

[1]) WARBURG, WIED. Ann. 28, pag. 394. 1886.
[2]) R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 522. 1886.
[3]) FITZGERALD, Phil. mag. (5) 8, pag. 382. 1819.
[4]) STEFAN, WIED. Ann. 29, pag. 655. 1886.
[5]) GALITZINE, WIED. Ann. 35, pag. 200. 1888.
[6]) BLONDLOT, Journ. de phys. (2) 3, pag. 442. 1884.
[7]) REGNAULT, Exp. II, pag. 751.
[8]) KIRCHHOFF, Ges. Abh. pag. 483.
[9]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1884, II.
[10]) RAMSAY und YOUNG, Phil. mag. 23, pag. 61. 1887; s. d. Kritik von R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 522. 1886.

...igem Benzol Messungen der Dampfspannungen aus und stellten diese durch ... Formel

$$p = a + b^{t} \text{ für den flüssigen Körper}$$
$$p' = a' + b'^{t} \text{ für den festen} \quad ,,$$

...r. Sie konnten dann die Werthe von $\frac{dp}{dT}$ und $\frac{dp'}{dT}$ bilden, deren Differenz bis ...f einen angebbaren Faktor gleich der Schmelzwärme sein musste und es ...ch war.

Nach der ersten, also vor der zweiten der erwähnten Arbeiten machte auch ... Fischer[1]) ausführliche Versuche über Eis und Benzol und kam zu dem ...hluss, dass die Dampfdruckcurve über Eis nicht identisch ist mit der über ...asser, sondern tiefer liegt und die Wassercurve im Schmelzpunkt schneidet. ...ie Differenz

$$\frac{dP}{dT} - \frac{dP'}{dT},$$

...ie nach Kirchhoff's Berechnung 0·044 *mm* sein soll, wurde zu 0·0465 *mm* ge...nden.

... Bei Benzol dagegen, welches auch im festen Zustand einen kleineren ...mpfdruck besitzt, als im flüssigen Zustand, sollen sich die beiden Curven nicht ... Schmelzpunkt 5·3° schneiden, sondern dort noch eine Differenz von 0·44 *mm* ...ben.

Dieses Resultat ist an sich möglich, es wird ihm aber von Ramsay und ...ung (l. c.) widersprochen. Auch Ferche[2]) findet, dass sich die beiden Curven ... Schmelzpunkt des Benzols treffen.

m) Direkte Messung von $\frac{dP}{dT}$.

40) Perot[3]) hat versucht, die Grösse $\frac{dP}{dT}$, welche nach der mechanischen ...rmetheorie direkt in den Ausdruck für die Verdampfungswärme ρ eingeht, ... $T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$, direkt zu messen. Zu dem Zweck liess er bei einem Apparat, ...welchem zu den Dampfspannungen (unterhalb einer Atmosphäre) die zuge...rigen Siedetemperaturen gemessen werden, langsam Luft eintreten. Dadurch ...öht sich die Siedetemperatur. In gewissen Grenzen ist, wenn $d\vartheta$ eine Zeit...nahme bedeutet, die Druckerhöhung

$$dP = k\,d\vartheta,$$

... Temperaturerhöhung

$$dT = k'\,d\vartheta.$$

Misst man also $\frac{dP}{d\vartheta}$ und $\frac{dT}{d\vartheta}$, d. h. die Grösse k und k', so ergiebt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{k}{k'}.$$

Bei seinen Versuchen mit Aether zwischen 29 und 31° war für 1 *mm* Druck...nahme die Zeit 84·25 Secunden, für 0·1° Temperaturzunahme (bei 29·60°) die ...eit 196 Secunden. Daraus ergiebt sich

$$\frac{dP}{dT} = \frac{196}{84{\cdot}25}.$$

[1]) W. Fischer, Wied. Ann. 28, pag. 400. 1886.
[2]) Ferche, Wied. Ann. 44, pag. 265. 1891.
[3]) Perot, Compt. rend. 104, pag. 1366. 1887.

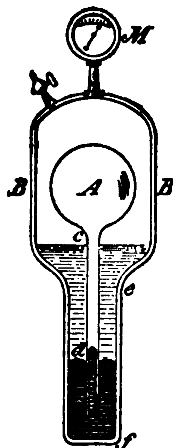
Für Temperaturen zwischen 29° und 31° war

$$\frac{dP}{dT} = 2{\cdot}2750 + (t - 29°)\ 0{\cdot}0834.$$

III. Specifisches Volumen und Dichtigkeit gesättigter Dämpfe.

41) Unter dem specifischen Volumen s eines gesättigten Dampfes versteht man das Volumen (in *ccm*), welches 1 *gr* des gesättigten Dampfes einnimmt. Der reciproke Werth des specifischen Volumens, $\delta = \frac{1}{s}$, ist die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes (oder das specifische Gewicht) (bezogen auf Wasser). Die Grösse δ, dividirt durch das Gewicht von 1 *ccm* Luft oder Wasserstoff bei demselben Druck und derselben Temperatur, wie sie der gesättigte Dampf hat, giebt die Dampfdichte l des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft) oder die Dampfdichte λ (bezogen auf l resp. Wasserstoff). Es ist also zwischen der Dichtigkeit δ und der Dampfdichte l resp. λ des gesättigten Dampfes zu unterscheiden.

Wenn, wie man früher annahm, gesättigter Dampf dem MARIOTTE'schen Gesetz folgen würde, so würden die specifischen Volumina s und s' bei zwei verschiedenen Temperaturen T und T' und den zugehörigen Dampfdrucken P und P' in der Beziehung stehen, dass



(Ph. 613.)

$$Ps = P's'$$

ist, und ebenso würde für die Grössen δ und δ' gelten

$$\frac{P}{\delta} = \frac{P'}{\delta'}.$$

Diese Beziehung gilt aber nicht streng und zwar um so weniger, je höher der Druck des gesättigten Dampfes ist. Für Drucke unterhalb einer Atmosphäre kann man sie als gültig ansehen, bei Drucken in der Nähe des kritischen Zustandes aber ist das wirkliche specifische Volumen oft bloss der fünfte und sechste Theil des so berechneten.

Es trat daher die Aufgabe an die Experimentalphysik heran, das specifische Volumen gesättigter Dämpfe direkt zu bestimmen, insbesondere, da in der Formel der mechanischen Wärmetheorie (o. pag. 482)

$$\rho = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

die Grösse s direkt vorkommt. Die Schwierigkeit war natürlich bei dieser Aufgabe, direkt den Moment der Sättigung eines Dampfes zu bestimmen. War das geschehen, dann brauchte man bloss das Gewicht eines bestimmten Volumens Dampf, oder das Volumen eines bestimmten Gewichts des Dampfes zu messen.

42) Diese Aufgabe wurde zuerst in sehr schöner Weise von FAIRBAIRN und TATE[1]) gelöst. Ihre Anordnung ist schematisch in Fig. 613 gezeichnet. In eine Glaskugel A wird so viel Flüssigkeit gebracht, dass sie vollständig verdampfend den Raum ausfüllt. A taucht mit dem unteren Ende in Quecksilber. In dem Gefäss B ist ebenfalls dieselbe Flüssigkeit wie in A, speciell Wasser, aber in sehr grosser Menge. Der ganze Apparat wird erhitzt. Es bildet sich in B und in A gesättigter Dampf von gleichem Druck, der an dem Manometer M abge-

[1]) FAIRBAIRN und TATE, Phil. Trans. 1860, pag. 188; Phil. mag. (4) 21, pag. 230. 1861.

d. Das Niveau des Quecksilbers bei *d* steigt nicht. Sobald aber in *A* igkeit verdampft ist und der Dampf gerade gesättigt ist, fängt er bei Erhitzung an ungesättigt zu werden und sein Druck wird kleiner, wie Das Quecksilber bei *d* steigt. Man hat den Moment der Sättigung Kennt man nun das Volumen des Gefässes *A* und kennt man die er eingeführten Substanz, so ist das specifische Volumen *s*, resp. die t δ sofort bestimmt. Die entsprechenden Temperaturen werden ab resp. aus dem Druck in *M* nach den Tabellen berechnet. FAIRBARIN : haben so für Wasserdampf die Grösse *s* bestimmt. Im folgenden nd ihre Resultate angegeben.

'ersuche mit einem im Princip ähnlichen Apparat stellte später HERWIG[1]) ıber abweichende Resultate ergaben, und dann in sorgfältiger Weise und GROTRIAN[2]). Letztere kamen bis zu 3 Atm. Druck. Ihre Resulichwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Wasser, Aceton sind in dem Aufsatz angegeben. Für Wasser bestätigten sie die Versuche von und TATE.

IG hatte aus seinen Versuchen entnommen, dass das Verhältniss der ıte des gesättigten Dampfes l zur normalen Dampfdichte μ proportional l aus der absoluten Temperatur sei, und dass der Proportionalitätsfaktor lüssigkeiten denselben Werth habe.

$$\frac{l}{\mu} = 0{\cdot}0595\sqrt{T}.$$

zeigten die Versuche von WÜLLNER und die von SCHOOP[3]), sowie neueren Versuche von RAMSAY und YOUNG und BATTELLI, dass diese ıicht richtig ist.

ïne sichere Methode zur Bestimmung von *s* hat PEROT[4]) angegeben. in einen Raum, der von gesättigten Dämpfen bei einer bestimmten ır erfüllt ist, einen Glaskolben von bekanntem Volumen hinein (wie er DUMAS'schen Dampfdichtebestimmung benutzten), der leer gepumpt ewirkt durch eine elektrische Vorrichtung, über die das Original nachst, dass der Kolben in dem Raum geöffnet wird, sich mit dem ge-)ampfe füllt und dann wieder geschlossen wird. Durch Wägung wird specifische Volumen leicht gefunden. So ergab sich für

t	Wasser	
	Gewicht eines Liters Dampf	Specifisches Volumen *s*
68·20	0·174 *gr*	5747 *ccm*
88·60	0·395 *gr*	2531 *ccm*
98·10	0·561 *gr*	1782 *ccm*
	Aether	
57·90	5·933 *gr*	168 *ccm*

:AILLETET und MATHIAS[5]) bestimmten die Dichte des gesättigten verflüssigter Gase, indem sie die Gase in einem calibrirten Glasrohr

—

.WIG, POGG. Ann. 137, pag. 19. 1869.
LLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 545. 1880.
OOP, WIED. Ann. 12, pag. 550. 1880.
OT, Compt. rend. 102, pag. 1369. 1886.
.LETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 579. 1886.

erst verflüssigten und dann durch Nachlassen des Druckes gerade verdampften. Das Volumen, das der Dampf dann einnahm in Verbindung mit dem Gewicht des hineingebrachten Gases, gestattete sofort, die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes zu bestimmen. Ihre Versuche, die sich auf Stickoxydul, Aethylen, Kohlensäure und schweflige Säure[1]) erstreckten, ergaben, dass die Dichtigkeiten bei verschiedenen Temperaturen sich durch eine Parabel darstellen liessen. Es war nämlich, wenn t die Temperatur in C° ist, und die Dichte δ auf Wasser von 4° bezogen wird

$$\text{für Stickoxydul } \delta = 0{\cdot}5099 - 0{\cdot}00361\,t - 0{\cdot}0714\sqrt{36{\cdot}4 - t}$$
$(t$ zwischen $-28°$ und $+33{\cdot}9°)$

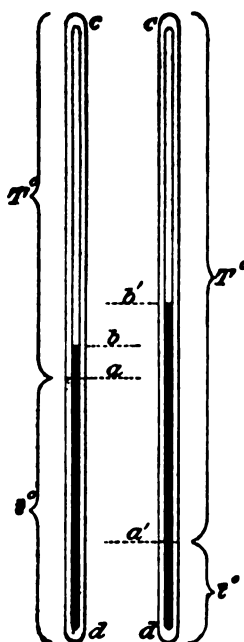
$$\text{für Aethylen } \delta = 0{\cdot}1929 - 0{\cdot}00188\,t - 0{\cdot}0346\sqrt{9{\cdot}2 - t}$$
$(t$ zwischen $-30°$ und $+8{\cdot}9°)$

$$\text{für Kohlensäure } \delta = 0{\cdot}5668 - 0{\cdot}00426\,t - 0{\cdot}084\sqrt{31 - t}$$
$(t$ zwischen $-29{\cdot}8°$ und $+30{\cdot}2°)$.

Für Schweflige Säure bestimmten sie δ zwischen den Temperaturen +7·3 und 154·9.

Die Zahlenwerthe sind im folgenden Aufsatz angegeben.

46) SIDNEY YOUNG[2]) hat eine einfache und hübsche Methode angegeben, um die specifischen Volumina σ und s einer Flüssigkeit und ihres gesättigten Dampfes bei tiefen und hohen Temperaturen zu messen und zwar ohne Benutzung von Quecksilber. Zu dem Zweck wird die Flüssigkeit in eine getheilte Röhre gefüllt, die oben und unten verschlossen wird. Es wird dafür gesorgt, dass der untere Theil der Röhre, welcher die Flüssigkeit enthält, auf einer tieferen, der obere Theil, welcher Flüssigkeit und Dampf enthält, auf einer höheren Temperatur gehalten wird und zwar so, dass bei zwei Versuchen verschieden lange Theile der Flüssigkeit die tiefe resp. die hohe Temperatur annehmen. Es sei in Fig. 614 bei dem ersten Versuch das Volumen da auf der tiefen Temperatur t und ac auf der hohen Temperatur T gehalten, beim zweiten Versuch sei da' auf t und $a'c$ auf T gehalten. Man beobachtet jedesmal den Stand der Flüssigkeit in der Röhre, misst also die Niveaudifferenz bb', ebenso wie die Differenz der Höhen aa'.



(Ph. 614.)

Das Volumen der Röhre zwischen a und a' sei α, zwischen b und b' sei es β. Ferner sei beim ersten Versuch l das Volumen der Flüssigkeit, h das des Dampfes, beim zweiten Versuch sei g' das Volumen der Flüssigkeit da', die auf 0° gehalten sei. Setzen wir dann

$$m = \frac{g'[h(\alpha + \beta) + \beta l]}{\beta g' + h\alpha},$$

so ist das Verhältniss des specifischen Volumens s des gesättigten Dampfes zu dem der Flüssigkeit σ bei $T°$

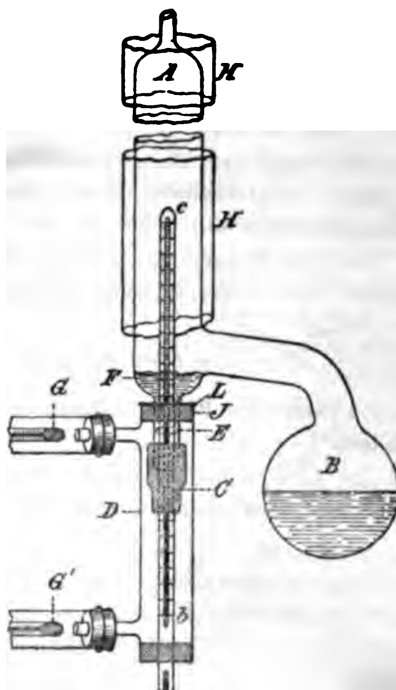
$$\frac{s}{\sigma} = \frac{h}{m - l}.$$

---

[1]) CAILLETET u. MATHIAS, Compt. rend. 104, pag. 1563. 1887.

[2]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 37. 1891.

man also σ bei T°, so ist s bei T° bekannt.
r wirklichen Ausführung kann man es natürlich nicht erreichen, dass raturen t und T direkt an einer Fläche an einander stossen. Es ehr eine Zwischenschicht der Flüssigkeit variable Temperatur zwischen haben. Da dies aber bei beihen der Fall ist, so macht das Resultat aus. Der vollständige t in Fig. 615 abgebildet. Die ihre cd steckt mit ihrem unteren einem Cylinderrohr D, durch i G' Wasser einströmt, bei G Der obere Theil ist mit einem A umgeben, in welchem der er bei B siedenden Flüssigkeit in weiteres Rohr HH umgiebt chutz gegen Strahlung. Die Volumina der Flüssigkeiten früheren Versuchen bekannt. ate dieser Messungen sind im Aufsatz angegeben.



(Ph. 615.)

1 hat G. BAUER[1]) vor kurzem ichen Volumina einiger Sublurch bestimmt, dass er einen bekanntem Volumen in einen von den gesättigten Dämpfen hing und seinen Gewichtsh den Auftrieb bestimmte. Daebt sich sofort die Dichte des 1 Dampfes. Die Methode wurde angewendet auf Wasser, Tetrachlor- Aether, Chloroform, Alkohol, schweflige Säure allerdings nur bei innerhalb der Schwankungen des Barometers und bei den niedrigen if dem Wendelstein (620 *mm*) und dem Sonnblick (520 *mm*).

isser diesen Methoden, welche direkt zur Bestimmung von s resp. δ orden sind, besteht eine allgemeine Methode noch darin, die Isoiner Substanz vollständig zu ermitteln. Das Volumen der Substanz da, wo die Condensation resp. Verflüssigung eintritt, ist das specimen. Die Isothermenmethode liefert also nicht bloss die Spannungen, ich die specifischen Volumina. Sie ist hauptsächlich von RAMSAY und nd BATTELLI[3]) angewendet worden.

eln zur Darstellung des Druckes und der Dichtigkeit gesättigter Dämpfe als Function der Temperatur.

a) Beziehungen zwischen P und T.

e Versuche, den Druck P des gesättigten Dampfes einer Flüssigkeit n der Temperatur darzustellen, oder was auf dasselbe hinauskommt,

AUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.
SAY und YOUNG, Phil. Trans. 178, pag. 57, 313. 1887; 176, pag. 123. 1886; 180, 89.
TELLI, Mém. Acc. Torino (2) 40, 41, 44. 1890—92.

Beziehungen zwischen den Siedepunkten einer Flüssigkeit bei verschiedenem Druck oder verschiedener Flüssigkeiten bei gleichem Druck zu finden, wurden schon von DALTON[1]) begonnen, der, wie oben erwähnt, das Gesetz aussprechen zu können glaubte, dass der Druck P in geometrischer Progression wächst, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression wächst. Bezeichnet t die gewöhnliche Celsiustemperatur, T die absolute Temperatur, so wäre danach der Zusammenhang zwischen P und t resp. T

$$P = a \cdot b^t = a' b^T = a' e^{mT}$$

wo a und b, resp. a' und b, resp. a' und m Constanten sind. REGNAULT[2]) jedoch zeigte, dass dieses DALTON'sche Gesetz den Beobachtungen nicht entspricht. In einzelnen Fällen, nämlich bei Fettsäuren, bei nicht zu grossem Temperaturintervall, liefert es, wie SCHMIDT[3]) gezeigt hat, richtige Werthe.

49) Zur Darstellung der Spannkräfte des Wassers und anderer Flüssigkeiten wurden dann einfache Interpolationsformeln[4]) vorgeschlagen, so von TH. YOUNG[5]) die Formel

$$P = (a + bt)^m, \text{ die auch geschrieben wurde } P = \left(\frac{\alpha + t}{\beta}\right)^m,$$

welche sich den Beobachtungen an Wasser recht gut im ganzen Intervall anschliesst[6]).

50) Eine ähnliche Formel wurde zuerst von ROCHE[7]) vorgeschlagen und theoretisch zu begründen versucht, nämlich

$$P = a b^{\frac{1}{1+mt}}.$$

Auch CLAPEYRON[8]), AUGUST[9]) WREDE[10]), HOLTZMANN[11]) leiteten aus mehr oder minder zweifelhaften Annahmen diese Formel ab, die von MAGNUS[12]) zur Darstellung seiner Beobachtungen an Wasser benutzt und zweckmässig befunden wurde.

51) Eine rein empirische Formel für den Wasserdampf ist die von ARAGO und DULONG[13]) aufgestellte

$$P = [1 + 0{\cdot}7153\,(t - 100)]^5,$$

welche sich für hohe Drucke gut, für geringe nicht besonders geeignet zeigt.

52) Auch die Formel von DE PRONY[14])

$$P = a\alpha^t + b\beta^t + c\gamma^t$$

mit sechs Constanten ist eine rein empirische.

53) Eine besondere Wichtigkeit hat eine Formel, die von BIOT[15]) vorgeschlagen wurde, dadurch erlangt, dass REGNAULT seine ausgedehnten Untersuchungen alle

1) DALTON, Mem. of Manchester 5, pag. 550. 1801.
2) REGNAULT, Mém. de l'Institut 26. 1860, citirt als Expériences II.
3) SCHMIDT, OSTW. 23 (7), pag. 434. 1891; 8, pag. 645. 1891.
4) Aeltere Formeln s. POGG. Ann. 27, pag. 9. 1833.
5) YOUNG, Natural philosophy II, pag. 400. 1807.
6) S. REGNAULT, Exp. II, pag. 584.
7) ROCHE, Mém. de l'Institut 10, pag. 227. 1830.
8) CLAPEYRON, Journ. de l'éc. polytechnique 14, pag. 153. 1834.
9) AUGUST, POGG. Ann. 13, pag. 122. 1828; 58, pag. 334. 1843.
10) WREDE, POGG. Ann. 53, pag. 225. 1841.
11) HOLTZMANN, POGG. Ann. Erg. II, pag. 183. 1847.
12) MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 225. 1844.
13) ARAGO und DULONG, Ann. chim. phys. (2) 43, pag. 74. 1830.
14) DE PRONY, Journ. de l'éc. polytechnique 1847, 2. Heft, pag. 1, s. REGNAULT, ibidem.
15) Siehe BIOT, Connaissance des Temps 1844.

h dieser Formel darstellte. Es ist dies die Formel $log\,P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$. ɔei ist unter τ nicht die gewöhnliche Celsiustemperatur verstanden, sondern e minus einer Constanten $\tau = t - t_0$. Gewöhnlich wurde die Constante so ählt, dass von der niedrigsten beobachteten Temperatur an die Temperaturen ählt wurden. Die 5 Constanten dieser Formel wurden von Regnault stets echnet. Es zeigte sich dabei, dass das Glied $c\gamma^{\tau}$ gewöhnlich einen fast verwindenden Einfluss hatte, so dass die Formel sich in den meisten Fällen auf e solche mit 3 Constanten reducirt. Uebrigens wurden die Constanten von gnault nicht nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, sondern einer Anpassung an eine graphische Interpolation der Beobachtungen erttelt[1]). Da Regnault bei seinen Berechnungen die Temperaturen nicht alle n demselben Punkt aus in Rechnung zog (etwa den Eispunkt), sondern für le Flüssigkeit einen beliebigen Punkt als Ausgangspunkt nahm, so haben seine ekt bestimmten Constanten kein besonderes Interesse. Zeuner[2]) hat für einige chtige Dämpfe zur raschen Berechnung die Werthe von $log\,b\beta^{\tau}$ und $log\,\gamma^{\tau}$ als nctionen der Celsiustemperatur t dargestellt. Seine Tabelle, die im Folgenden producirt ist, enthält die Werthe von a, $log(b\beta^{\tau})$ und $log(c\gamma^{\tau})$ und zugleich das ɔrzeichen von $b\beta^{\tau}$ und $c\gamma^{\tau}$ in der Regnault'schen Formel. Die Drucke erben sich mit diesen Constanten in Millimetern Quecksilber.

Formel $log\,P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$.

Name	a	Vorzeichen		$log(b\beta^{\tau})$	$log(c\gamma^{\tau})$
		$b\beta\tau$	$c\gamma\tau$		
'asser 0 - 100 .	4·75937	—	+	0·61174 — 0·0032744 t	— 1·868009 + 0·0078649 t
„ 100—200 .	6·26403	—	—	0·65931 — 0·0016561 t	+ 0·020060 — 0·0057507 t
ether	5·02863	—	+	0·44143 — 0·0031223 t	— 3·349703 + 0·0145775 t
lkohol	5·45620	—	+	0·63903 — 0·0029148 t	— 2·494932 — 0·0590515 t
ceton	5·30854	—	—	0·53128 — 0·0026148 t	— 0·964522 — 0·0215592 t
hloroform . . .	5·22539	—	—	0·52199 — 0·0025856 t	— 0·911138 — 0·0131824 t
hlorkohlenstoff .	12·09623	—	—	0·95507 — 0·0002880 t	+ 0·193474 — 0·0050220 t
chwefelkohlenstoff	5·40117	—	—	0·49188 — 0·0022372 t	— 0·720037 — 0·0088002 t
uecksilber . . .	5·66405	—	+	0·88902 — 0·0012438 t	— 0·417960 — 0·0119062 t
Kohlensäure . . .	5·67720	—	+	0·21756 — 0·0052911 t	— 0·394849 — 0·0089594 t
Ammoniak . . .	5·15827	—	Null	0·31243 — 0·0035023 t	—
chweflige Säure .	5·66014	—	—	0·40261 — 0·0027034 t	— 1·173385 — 0·0120780 t

Die Formel von Biot-Regnault wurde von den meisten späteren Beobchtern benutzt, namentlich von Landolt, und Ramsay und Young, und zwar geöhnlich in der abgekürzten Form mit 3 Constanten,

$$log\,P = a + b\beta^{t},$$

uf welche wir unten zurückkommen.

54) Eine der oben angeführten Formel von Roche ähnliche wurde von rown[3]) benutzt, um die Spannkräfte von Propyljodid und Isopropyljodid wischen 200 und 760 *mm* darzustellen, nämlich die Formel

$$P = a\,b^{\frac{t}{1+m\tau}},$$

'orin $\tau = t + 7{\cdot}5°$ ist.

[1]) Die Constanten für Wasser sind von Moritz neu berechnet (Bull. Ac. St. Petersbourg 3, pag. 43. 1869), da in den Regnault'schen Zahlen Fehler enthalten sind.

[2]) Zeuner, Techn. Thermodynamik II, pag. 14.

[3]) Brown, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 838. 1877.

55) SAJOTSCHEWSKI[1]) stellte die Spannungen des Aethers bis beinahe zum kritischen Punkt durch die Formel dar:

$$P = ab^{\frac{T}{m+T}},$$

worin T absolute Temperaturen bedeuten.

56) PICTET[2]) hat, ohne Beweis, eine angeblich rationelle, aus der mechanischen Wärmetheorie folgende Formel publicirt, welche für alle Flüssigkeiten gültig sein soll. Dieselbe lautet in passender Vereinfachung:

$$\log P = A + B\,\frac{[\rho + (H - C)T]}{T}.$$

Darin bedeuten ρ die Verdampfungswärme, H und C specifische Wärmen des Dampfes und der Flüssigkeit und A und B Constanten.

PICTET giebt z. B. folgende Zahlen als Vergleich der nach seiner Formel berechneten mit den von REGNAULT direkt beobachteten Werthen für Wasserdampf:

$t =$	0°	20°	50°	82°	100°	120°	150°
P beob. .	4·60	17·39	91·98	384·43	760·00	1491·28	3581·27
P berech.	4·59	17·43	91·82	484·51	760·50	1492·00	3580·17

Die Ableitung dieser Formel aus der mechanischen Wärmetheorie ist aber durchaus nicht streng, wie zuerst SZILY[3]) gezeigt hat. Führt man nämlich in der CLAPEYRON'schen Gleichung (o. pag.)

$$\rho = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

die Vernachlässigungen ein, dass man erstens σ gegen s verschwinden lässt und dann s nach dem MARIOTTE'schen Gesetz ausdrückt:

$$s = \frac{RT}{\delta P},$$

wo R die Constante für Luft, und δ die Dichtigkeit des gesättigten Dampfes in Bezug auf Luft ist (eine mit T variable Grösse), so wird

$$\rho = T\frac{dP}{dT}\frac{RT}{\delta P}$$

oder

$$\frac{dP}{P} = \frac{\rho\delta}{R}\frac{dT}{T^2}.$$

Die Grösse $\rho\delta$ ist nahezu constant, da ρ mit wachsender Temperatur abnimmt, δ zunimmt. Betrachtet man sie als constant, so erhält man

$$\log P = A - \frac{\rho\delta}{R}\frac{1}{T}.$$

Setzt man nun, [N. B. nach der Integration (!)],

$$\rho = b - cT,$$

so erhält man formell die PICTET'sche Gleichung[4]), die also in keiner Weise als rationell gelten kann.

57) BROCH[5]) bemerkte, dass sich die PICTET'sche Gleichung verallgemeinern lasse in die Form

$$P = a \cdot 10^{\frac{f(t)}{1 + \alpha t}},$$

---

[1]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[2]) PICTET, Compt. rend. 90, pag. 1070. 1880.
[3]) SZILY, Journ. de phys. 9, pag. 303. 1880.
[4]) ZEUNER, l. c. II, pag. 44.
[5]) BROCH, Mém. des Bur. intern. des Poids et Mesures. 1, A. 17—40. 1881.

obei $f(t)$ nach PICTET constant sein soll, was es aber nicht ist. BROCH setzte lgemeiner

$$f(t) = b + ct + dt^2 + et^3 + ft^4$$

nd bestimmte damit die Spannungen des Wasserdampfs zwischen — 30° und 01° von $\frac{1}{10}$ zu $\frac{1}{10}$°, indem er aus den REGNAULT'schen Messungen die Constanten folgendermaassen berechnete:

$a = 4{\cdot}5686459$	$e = 10^{-9}\,2{\cdot}646835103$
$b = 10^{-3}\,3{\cdot}134366174$	$f = 10^{-11}\,1{\cdot}139377158$
$c = 10^{-5}\,1{\cdot}416112323$	$\alpha = 0{\cdot}003667458$
$d = 10^{-7}\,1{\cdot}935338308$	

Natürlich hat diese Formel rein interpolirenden Charakter. Die Formel von MAGNUS steckt in dieser als specieller Fall.

58) Denselben Charakter hat die Formel von KESSLER[1]):

$$\log P = a - b \operatorname{arctang} \frac{\alpha}{\beta + t},$$

in welcher für Wasser zu setzen ist

$$a = 7{\cdot}765298 \qquad \alpha = 100$$
$$\log b = 5{\cdot}9559494 - 10 \qquad \beta = 192.$$

59) Statt P als Function von T auszudrücken, hat JAROLIMEK[2]) versucht, umgekehrt T als Function von P darzustellen und kam zu folgender Formel:

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}} + \frac{c}{P}.$$

Je grösser P wird, desto genauer reducirt sich diese Gleichung auf die Form

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}}.$$

Es ergab sich so für

Wasser . .	$T = 97\,P^{\frac{1}{4}} + 8 - \frac{5}{P}$
Kohlensäure.	$T = 63\,P^{\frac{1}{4}} + 154{\cdot}5 + \frac{13{\cdot}5}{P}$
Quecksilber .	$T = 190{\cdot}5\,P^{\frac{1}{4}} + 175 - \frac{8}{P}$
Alkohol . .	$T = 90\,P^{\frac{1}{4}} - 8{\cdot}2 - \frac{3{\cdot}5}{P}$
Aether . .	$T = 108\,P^{\frac{1}{4}} - 72{\cdot}5.$

Wenn abgekürzt

$$T = a + bP^{\frac{1}{4}}$$

esetzt wird, so folgt umgekehrt

$$P = \left(\frac{T - a}{b}\right)^4$$

ne Formel, welche von DUPERNAY[3]) 1871 für Wasserdampf aufgestellt wurde, id die, wie BARTOLI und STRACCIATI[4]) erzählen, auch von einem italienischen rbeiter gefunden wurde.

---

[1]) KESSLER, Jahresber. der Gewerbeschule zu Bochum 1880.

[2]) JAROLIMEK, Wiener Monatshefte 4, pag. 193. 1883; Beibl. 7, pag. 587.

[3]) DUPERNAY, Ann. chim. phys. 23, pag. 71. 1871.

[4]) BARTOLI und STRACCIATI, Atti Acc. Gioenia in Catania (4) 2, pag. 7. 1890.

60) Aehnliche Formeln hat ANTOINE in einer Reihe von Arbeiten aufgestellt. Seine erste Formel[1]) für Wasser war

$$P = \left(\frac{t + 55}{155}\right)^{5\cdot 5}.$$

Dann[2]) aber stellte er allgemein für alle Flüssigkeiten einen Ausdruck auf von der Form:

$$\log P = A\left(D - \frac{1000}{\theta}\right),$$

worin $\theta = t + c$ und $-c$ die sogenannte »Verdampfungs-Grenze« ist, für welche Temperatur also $P = 0$ wird. Er erprobte diese Formel an vielen Dämpfen[3]). In anderer Form geschrieben ist sie

$$\log P = A - \frac{B}{t + c}.$$

So ergiebt sich für Wasser[4])

$$\log P = 54310 - \frac{1956}{t + 260},$$

welche mit den Versuchen von CAILLETET und COLARDEAU (s. unten) bis zur kritischen Temperatur stimmt.

61) Aus seiner Theorie der Flüssigkeiten leitet DE HEEN[5]) eine ziemlich complicirte Formel ab:

$$P = \frac{H \cdot T^m}{\left(1 + \frac{\beta}{T + c}\right)^n},$$

in welcher H, m, n, β, c Constanten sind. Natürlich lässt sich mit so vielen Constanten eine verhältnissmässig so einfache Curve, wie es die Dampfspannungscurve ist, leicht darstellen. Auch bei DE HEEN spielt die Verdampfungsgrenze eine Rolle.

62) Eine ähnliche Formel hat BERTRAND[6]) für Wasser aufgestellt,

$$P = \frac{A \cdot T^n}{(T + c)^m},$$

worin für Wasser $\log A = 34\cdot 21083$, $n = 79\cdot 623$, $m = 88\cdot 578$, $c = 126\cdot 37$ ist, und die trotz ihrer Complicirtheit nicht einmal besondere Uebereinstimmung mit den Beobachtungen bis 220° giebt.

63) U. DÜHRING[7]) ging von der Conception aus, dass es für jeden Stoff eine bestimmte Temperatur t_0 giebt, bei der er keinen Dampf aussendet, also die Dampfspannung 0 hat. Diese Temperatur nennt er die Verdampfungsgrenze. Rechnet man nun die Temperaturen von dieser Grenze aus und setzt für eine beliebige Temperatur

$$\vartheta = t - t_0,$$

so ergab sich, dass das Verhältniss der Dampfdrucke P und P', bei zwei Temperaturen t und t', sich darstellen lässt durch

$$\frac{P'}{P} = \left(\frac{\vartheta'}{\vartheta}\right)^m,$$

---

[1]) ANTOINE Compt. rend. 107, pag. 681. 1888.

[2]) ANTOINE, Compt. rend. 107, pag. 778, 836. 1888.

[3]) ANTOINE, Compt. rend. 110, pag. 632. 1890; 112, pag. 284. 1891; 113, pag. 328. 1892; Ann. chim. phys. (1) 22, pag. 281. 1891.

[4]) ANTOINE, Compt. rend. 116, pag. 170. 1893.

[5]) DE HEEN, Bull. Ac. Belge (3) 11, pag. 165. 1886.

[6]) BERTRAND, Compt. rend. 105, pag. 389. 1887.

[7]) E. DÜHRING, Neue Grundgesetze zu rationeller Physik und Chemie, pag. 70. Leipzig 1878, s. a. Polemik gegen MONTDÉSIR, Compt. rend. 91, pag. 980. 1880. — COLOT, WIED. *Ann.* 51, pag. 223. 1894.

o m eine Grösse ist, die nahezu constant ist. Zu einer ähnlichen Formel gengt auch WINKELMANN (s. u.), nur dass er m nicht constant, sondern in bestimmter Teise von der Temperatur abhängig nahm.

Werden in der obigen Formel die Drucke in Atmosphären gerechnet und $' = 1$ Atm. gesetzt, wird ferner $\frac{1}{m} = x$ gesetzt, so ist

$$P'^x = \frac{\vartheta'}{\vartheta}.$$

Da ϑ dann eine Constante b ist, so ist

$$\vartheta' = bP'^k, \quad \text{oder} \quad t' = bP'^x + t_0.$$

Hieraus ergiebt sich die Aehnlichkeit dieser Formel mit der oben (No. 59) ngegebenen von JAROLIMEK. Er erhielt zugleich, da JAROLIMEK noch ein weiteres lied dazu brauchte, dass die Formel nicht überall ausreicht. (S. w. unten, TINKELMANN).

64) Die Verdampfungsgrenze tritt auch in der Formel von GERBER[1]) auf:

$$P = A\left(\frac{t+c}{T}\right)^n,$$

le er an vielen Beobachtungen prüft.

65) Verhältnissmässig einfach ist die Formel von SALOFF[2]). Setzt man $P = 2^n$, so wird

$$T = \frac{A}{B-n}.$$

Diese Formel ist im Grunde nur eine Vereinfachung der oben angeführten ormel von ANTOINE, da sie sich auf die Form bringen lässt:

$$\log P = a - \frac{b}{T}$$

SALOFF hat die Constanten seiner Formel für folgende Dämpfe bestimmt.

	Wasser	Sauerstoff	Stickoxydul	Quecksilber	Kohlensäure
A	6943	1560	2818	14081	3416
B	18·73	20·0	15·4	21·4	17·7

	Wasserstoff	Ammoniak	Schweflige Säure
A	947	4015	4306
B	16·33	16·8	16·5

66) HERRMANN[3]) fand aus den von ZEUNER berechneten Tabellen, dass die rösse $\frac{T}{P}\frac{dP}{dT}$ sich folgendermaassen darstellen lasse:

$$\frac{T}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{1}{\beta(T-\alpha)},$$

orin α und β Constanten seien. Daraus erhält man durch Integration

$$P = A + \left(\frac{T-\alpha}{T}\right)^{\epsilon},$$

---

1) GERBER, Nova acta Leop. Carol. Ac. 52, No. 3, pag. 103. 1888; Beibl. 12, pag. 455

2) SALOFF, Compt. rend. 109, pag. 603. 1889.

3) HERRMANN, Compendium der mechanischen Wärmetheorie. Berlin 1879, pag. 133. — UNER, l. c. II, pag. 45.

worin nun A, α, ε Constanten sind. Die Constante α aber hat für alle Flüssigkeiten denselben Werth $\alpha = 85{\cdot}8$. Diese Formel ist insbesondere für Wasser zwischen $-32°$ und $+210°$ sehr genau.

67) Eine ähnliche Formel ist von BERTRAND[1]) aufgestellt worden, nämlich:

$$P = P\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{\gamma}.$$

Darin sind G und λ Constanten und γ hat für alle Substanzen den Werth 50. Die Grösse λ hat folgende Werthe

	Schweflige Säure	Wasser	Aether	Schwefelkohlenstoff
$\lambda =$	49·46	78·3	55·4	54·78

	Kohlensäure	Ammoniak	Schwefel
$\lambda =$	35	46·73	134·09

68) UNWIN[2]) fand aus den Zahlenwerthen von REGNAULT, dass die Werthe von $\frac{T}{P}\frac{dP}{dT}$ sich durch die Formel darstellen lassen

$$\frac{T}{P}\frac{dP}{dT} = \left(\frac{\alpha}{T}\right)^{n},$$

worin α und n Constanten sind. Integrirt man diese Gleichung, so folgt

$$log\, P = a - \frac{b}{T^{n}},$$

worin a, b und n Constanten sind. Er bestimmte die Werthe dieser Constanten für Wasser, Alkohol, Aether, Quecksilber, Kohlensäure. Dabei hat n die Werthe: 1·25 für Wasser, 1·29 für Alkohol, 1·153 für Aether, 0·69 für Quecksilber, 6·77 für Kohlensäure.

69) Eine vielfach citirte Formel ist diejenige, welche von den Engländern und Deutschen die RANKINE'sche, von den Franzosen die DUPRÉ'sche genannt wird[3]). Man erhält sie, wenn man von der Formel der mechanischen Wärmetheorie ausgeht

$$\rho = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

und σ gegen s vernachlässigt, ferner setzt

$$s = \frac{RT}{P}$$

und wenn man endlich für ρ eine lineare Function von T einträgt, welche, wie CLAUSIUS zuerst gezeigt hat, den Beobachtungen von REGNAULT genügt. Dann wird

$$\frac{RT^{2}}{P}\frac{dP}{dT} = \alpha - \beta T,$$

woraus sich ergiebt

$$log\, P = a - \frac{b}{T} - c\, log\, T.$$

Diese Formel ist bald von GULDBERG[4]) als sehr zweckmässig erkannt worden. BERTRAND[5]) hat dieselbe an 16 von REGNAULT untersuchten Flüssig-

---

1) BERTRAND, Compt. rend. 104, pag. 1568. 1883.

2) UNWIN, Phil. mag. (5) 21, pag. 299. 1881.

3) Sie findet sich in DUPRÉ, Théorie mécanique de la chaleur, Paris, GAUTHIER VILLARS 1869, pag. 96.

4) GULDBERG, Zeitschr. des Vereins deutscher Ingenieure 12, pag. 676. 1868.

5) BERTRAND, Thermodynamique, Paris 1887, pag. 90—100, s. a. DE LUNGO, WIED. Ann. 42, pag. 344. 1891.

iten geprüft und ausgezeichnet bestätigt gefunden. In neuerer Zeit hat BARUS[1]) : auf seine Beobachtungen an den Dämpfen von Schwefel, Cadmium, Zink, ismuth angewendet und gefunden, dass die Constante c für sie alle denselben erth hat, $c = 3\cdot868$.

Andere Ableitungen dieser Formel geben GIBBS[2]) und J. J. THOMSEN[3]).

Die Werthe der Constanten a, b, c, wie sie BERTRAND für die von REGNAULT ıtersuchten Flüssigkeiten gefunden hat, sind im folgenden zusammengestellt. ie Drucke sind dabei in *mm* Hg gerechnet

	a	b	c
Wasser	17·44324	2795	3·8682
Aether	13·4231147	1729·98	1·9787
Alkohol	21·4468082	2743·842	4·22482
Chloräthyl . . .	17·04235	1747·18	3·8721
Chloroform . . .	19·2979278	2179·142	3·9158245
Schwefelkohlenstoff .	12·59852	1684	1·7689
Tetrachlorkohlenstoff	19·28670	2226·8	3·94667
Schweflige Säure .	16·99036	1604·8	3·2198
Ammoniak . . .	13·37156	1449·83	1·8726
Stickoxydul . . .	—17·987082	—328·95	—8·7119
Kohlensäure . . .	6·41443	819·77	—0·41861
Terpentinöl . . .	18·88373	2674·9	3·7283
Schwefelwasserstoff	8·80739	992·6	0·51415
Methylalkohol . .	22·431907	2661·25	4·6336
Quecksilber . . .	—4·79892	2010·25	—3·8807
Schwefel	19·10740	4684·492	3·40483

70) Schon REGNAULT hatte bemerkt, dass in seiner Formel

$$log\,P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

nerseits das Glied $c\gamma^t$ eine sehr geringe Rolle spielt, dass aber andererseits e Grösse β sich für alle Substanzen nahezu gleich ergab. Der ittelwerth aus REGNAULT's Zahlen war $\beta = 0\cdot9932$. Auch NACCARI und AGLIANI[4]) in ihren oben (pag. 707) citirten Untersuchungen fanden bei den von nen untersuchten Flüssigkeiten Werthe von β, welche nur wenig von einander ›wichen, nämlich 0·9934, 0·9928, 0·9926, 0·9932, 0·9911, 0·9931. Ebenso fand CHUMANN[5]) die Werthe 0·9932, 0·9936, 0·9929, 0·9926, 0·9928, 0·9936, 0·99305, lerdings für ähnliche Flüssigkeiten.

In Folge dessen versuchten BARTOLI und STRACCIATI[6]), nachdem sie ein emlich umfangreiches Resumé der vorhandenen Formeln gegeben hatten, immtliche vorliegende Beobachtungen durch eine solche Formel darzustellen, ı welcher β für alle Substanzen denselben Werth, 0·9932, hat. Ihre Formel t also

$$log\,P = a + b\cdot 0\cdot9932^t,$$

nd sie prüften diese Formel an 156 bis dahin bekannten Beobachtungsreihen nd fanden sie sehr gut bestätigt.

1) BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.
2) GIBBS, Thermodynamische Studien übersetzt von OSTWALD, pag. 181, Anmerkung.
3) J. J. THOMSEN, Anwendungen der Dynamik. Deutsche Ausgabe, pag. 190.
4) NACCARI und PAGLIANI, N. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881.
5) SCHUMANN, WIED. Ann. 12, pag. 58. 1881.
6) BARTOLI und STRACCIATI, Atti Acc. di Catania (4) 2, pag. 1. 1889—90.

Eine Zusammenstellung ihrer Resultate ist in folgender Tabelle gegel
(Die Drucke sind in *mm* Hg ausgedrückt.)

Name der Substanz	Beobachter	Intervall der Temperatur von	bis	*a*	*b*
Aether	REGNAULT	—20	+110	5·15927	—2·89245
Schwefelkohlenstoff .	„	—10	+110	4·97152	—2·86549
Chloroform . . .	„	+20	+140	5·01424	—3·21624
Aethylalkohol . . .	„	+20	+140	5·39940	—4·29601
Aceton	„	+30	+130	5·08286	—3·23342
Aethylformiat . . .	NACCARI u. PAGLIANI	+20	+60	5·145646	—3·281410
Aethylpropionat . .	„	+49	+105	4·462036	—3·902719
Isobutylalkohol . .	„	+71	+113	5·213177	—4·841927
Propylalkohol . . .	„	+60	+101	5·348753	—4·767534
Methylformiat . . .	SCHUMANN	—24	+50	5·284904	—2·996861
Aethylacetat . . .	„	+13	+97	4·986727	—3·562567
Propylpropionat . .	„	+53	+145	4·722570	—4·242721
Methylisobutirat . .	„	+23	+113	4·861981	—3·719053
Methylvalerat . . .	„	+45	+138	4·748159	—4·140390
Essigsäureanhydrid .	KAHLBAUM	+45	+136	4·802625	—4·874263
Isobutylbenzoat . .	„	+106	+237	4·226993	—6·782746
Tribromaldehyd . .	„	+61	+174	4·505925	—5·327183
Aethylchlorid . . .	STAEDEL	—3	+22	5·261157	—2·592633
Aethylenchlorid . .	„	+65	+96	4·853157	—3·500324
Acetyltrichlorid . .	„	+93	+126	4·693975	—3·939338
$CHCl_2 - CCl_3$ . .	„	+138	+176	4·493713	—4·852521
$CH_2 - CHClBr$.	„	+63	+94	4·885355	—5·524132
Brombenzol . . .	RAMSAY u. YOUNG	+120	+161	4·4598300	—4·5857900
Anilin	„	+150	+185	4·4966742	—5·6912880
Methylsalicylat . . .	„	+175	+225	4·2946349	—6·4912990
Bromnaphtalin . .	„	+215	+280	4·5875476	—8·2506375
Ameisensäure . . .	LANDOLT	+10	+100	4·7908222	—3.776[illegible]617
Amylalkohol . . .	GRASSI	+67	+127	5·0209442	—5·2450660
Normales Propyljodid	BROWN	+62	+102	4·7156522	—3·1964860
Isopropyljodid . .	„	+50	+96	4·7568554	—3·4643216

b) Beziehungen zwischen P, T und s resp. δ.

71) Sowohl die Spannung des gesättigten Dampfes P, wie das specifisc Volumen s, resp. die Dichte δ des gesättigten Dampfes sind reine Function der Temperatur. Da aber die Formel für $P = f(T)$ resp. $s = f(T)$ nic rationell aufzustellen ist, so haben manche Autoren versucht, Beziehung zwischen P, s und T resp. zwischen P, δ und T oder auch nur zwischen und s, resp. P und δ zu finden.

72) So untersucht CICCONE[1]) für Wasserdampf nach den REGNAULT'sch Zahlen die Beziehung zwischen s und P und findet

$$s = \alpha + \beta P + \gamma P^2,$$

wo die Constanten folgende Werthe haben

$$\alpha = 0{\cdot}00299\,4360\,803$$
$$\beta = 0{\cdot}000\,901\,738\,620$$
$$\gamma = -\,0{\cdot}000\,000\,154\,998.$$

---

[1]) CICCONE, Riv. Sc. Industr. 13, pag. 170. 1881.

73) In der Technik wird gewöhnlich die von ZEUNER[1]) angegebene Formel
$p v^{\mu} = const$ benutzt. Wenn der Druck in Atmosphären ausgedrückt ist, so ist
r Wasserdampf $\mu = 1{\cdot}0646$ und die Constante rechts ist $= 1{\cdot}7049$. Umge-
hrt ist die Dichtigkeit

$$\delta = \alpha P^{n},$$

orin $\alpha = 0{\cdot}6061$, $n = 0{\cdot}9393$ ist.

74) WINKELMANN[2]), der zuerst für Wasser die Gleichung aufgestellt hatte

$$t = 200 \cdot 1{\cdot}3652^{\log P} - 200,$$

worin P in Atmosphären und t in Celsiusgraden zu nehmen ist, führte in die
Formel dann das Verhältniss der Dichte δ des gesättigten Dampfes zur Dichte d
des überhitzten Dampfes (beide bezogen auf Luft unter gleichen Verhältnissen
von Druck und Temperatur) ein und fand als Formel, die für alle Flüssigkeiten
gültig sein soll

$$t = (a + b) P^{0{\cdot}13507\frac{\delta}{d}} - a,$$

ine Formel mit 2 Constanten. Da jedoch δ nicht für alle Substanzen mit der-
lben Genauigkeit bekannt ist, wie P, so ist die Anwendbarkeit der Formel be-
hränkt. SCHUMANN[3]) fand bei einer grossen Anzahl von Estern die WINKELMANN-
he Formel bestätigt. Die Formel lässt sich auch schreiben

$$P^{A\frac{\delta}{d}} = RT,$$

orin A eine Constante, $\frac{\delta}{d}$ das Verhältniss der Dichtigkeit des gesättigten zum
gesättigten Dampf und R eine von der Natur der Substanz abhängige Constante
. Dagegen findet SCHUMANN die DÜHRING'sche Formel (pag. 730) nicht bestätigt.

75) ANTOINE[4]) stellte für Luft die Beziehung auf

$$\frac{Ps}{\delta} = G \cdot 10^{-\frac{\mu}{B+t}}$$

it drei Constanten und dann[5]) allgemein für alle Dämpfe die Beziehung

$$\log s = k + 947 \frac{A}{t + c},$$

orin $-c$ wieder die Verdampfungsgrenze (s. o. pag. 730) bedeutet.

76) Aus der Zustandsgleichung der Gase, sei es von VAN DER WAALS, sei
von CLAUSIUS, ergeben sich theoretisch die Beziehungen zwischen P, s, σ und
, worin σ das specifische Volumen der Flüssigkeit unter dem Druck des gesättigten
ampfes ist. Die Ableitung, die schon oben pag. 492 mitgetheilt ist, beruht
arauf, dass, wenn $p = f(vT)$ die Zustandsgleichung ist

$$P(s - \sigma) = \int_{\sigma}^{s} f(vT)\,dv$$

in muss. Diese Betrachtungen sind fast gleichzeitig von PLANCK[6]) und CLAUSIUS[7])
ngestellt worden. CLAUSIUS geht dabei von einer Gleichung aus, welche noch
ne unbestimmte Temperaturfunction Θ enthält und die die Form hat

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v - \alpha} - \frac{1}{\Theta(v + \beta)^2}.$$

---

1) ZEUNER, Technische Thermodynamik II, pag. 36.
2) WINKELMANN, WIED. Ann. 9, pag. 217. 1880.
3) SCHUMANN, WIED. Ann. 12, pag. 58. 1881.
4) ANTOINE, Compt. rend. 108, pag. 181. 1889.
5) ANTOINE, Compt. rend. 107, pag. 1143. 1888.
6) PLANCK, WIED. Ann. 13, pag. 535. 1881.
7) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279. 692. 1881.

Man erhält aus ihr die drei Gleichungen

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{s-\alpha} - \frac{1}{\theta(s+\beta)^2}$$

$$\frac{P}{RT} = \frac{1}{\sigma-\alpha} - \frac{1}{\theta(\sigma+\beta)^2}$$

$$\frac{P}{RT}(s-\sigma) = log\,\frac{s-\alpha}{\sigma-\alpha} - \frac{1}{\theta}\left(\frac{1}{\sigma+\beta} - \frac{1}{s+\beta}\right).$$

Aus diesen Gleichungen sind P, s, σ als Functionen von T zu berec wenn für θ eine bekannte Function eingesetzt wird. Die Berechnung ist nur auf Umwegen möglich und liefert keine explicite Function zwischen P t resp. s und T.

Für Kohlensäure setzte CLAUSIUS

$$\theta = const\ T^2.$$

Für Aether setzte er

$$\frac{1}{\theta} = AT^{-n} - B,$$

wo $A = 15{\cdot}607$, $B = 0{\cdot}0044968$, $n = 1{\cdot}19233$
$\alpha = 0{\cdot}0010876$ $\beta = 0{\cdot}0006476$.

Für Wasser setzte er in derselben Formel
$A = 45{\cdot}17$, $B = 0{\cdot}00737$, $n = 1{\cdot}24$,
$\alpha = 0{\cdot}000754$, $\beta = 0{\cdot}001815$.

Die Form der Function θ, welche CLAUSIUS eingeführt hatte, ist willkü und hat keine rationelle Begründung. Andererseits zeigte es sich aus den I achtungen über das MARIOTTE-GAY LUSSAC'sche Gesetz, dass die einfache Fc von VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT,$$

worin a und b Constanten sind, nicht vollkommen ausreicht, sondern dass vielleicht auch b jedenfalls von der Temperatur, vielleicht auch vom Druck Volumen abhängen. Da aber bei der obigen Ableitung P, s, σ sich gerad Functionen von T, a, b ergeben, so ist klar, dass, wenn über die Abhäng der Grössen a und b von der Temperatur Unsicherheiten bestehen, diese ganz besonders auf die Ermittelung von P, s, σ als Function von T übertr Insofern ist die obige Ableitung bisher nur von theoretischem Interesse, bis die Zustandsgleichung genügende Sicherheit herrscht (s. w. unten »Ungesä Dämpfe«). FITZGERALD[1]) hat die CLAUSIUS'sche Form der Zustandsglei auf die Ermittelung von P, s, σ für Alkohol nach den Versuchen von R und YOUNG angewendet und gute Uebereinstimmung gefunden. SARRAU[2]) h VAN DER WAALS'sche Formel auf Kohlensäure angewendet, nur mit dem U schied, dass er statt der Constanten a eine Temperaturfunction einführte

$$a = k\varepsilon^{-T}.$$

Aehnlich hat v. LAAR[3]) die CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung verändert, i er die Form derselben annimmt

$$\left[p + \frac{af(t)}{(v+\beta)^2}\right](v-b) = RT$$

und $f(t) = e^{-\frac{T}{T_1}}$ setzt.

---

[1]) FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 216. 1887.

[2]) SARRAU, Compt. rend. 101, pag. 994, 1145. 1895.

[3]) v. LAAR, OSTW. Zeitschr. 11, pag. 433. 1893.

Beziehungen zwischen Dampfdrucken und Temperaturen bei verschiedenen Substanzen.

a) Formeln von DALTON, DÜHRING, RAMSAY und YOUNG.

77) Der erste Versuch, eine Beziehung zwischen verschiedenen Flüssigkeiten in Bezug auf ihre Siedetemperaturen bei verschiedenen Drucken aufzustellen, rührt, wie oben (pag. 702) erwähnt, von DALTON her. Sein Gesetz hat, wie oben (pag. 708) gezeigt, in manchen Fällen angenäherte Gültigkeit. Es sagt aus: wenn für einen Stoff A die normale Siedetemperatur ϑ' ist, für einen anderen Stoff B aber t' die normale Siedetemperatur ist, und wenn bei einem anderen bei beiden gleichen Druck ϑ und t die Siedetemperaturen sind, so ist nach DALTON

$$\vartheta - \vartheta' = t - t'$$

also

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = 1$$

für alle Flüssigkeiten. Für homologe Säuren z. B. gilt dieses Gesetz bei Drucken, die über eine Atmosphäre nicht hinausgehen. Allgemein ist es unrichtig.

78) Eine Verallgemeinerung des DALTON'schen Gesetzes ist das Gesetz von DÜHRING[1]), welches aussagt, dass für zwei solche Flüssigkeiten A und B die Differenzen $\vartheta - \vartheta'$ und $t - t'$ nicht gleich sind, sondern dass die eine ein vielfaches von der anderen ist, welches nur von der Natur von A und B abhängt. Es ist also

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - t'} = q,$$

wo q eine Constante ist; die specifischer Faktor genannt wird. Nimmt man als Substanz B Wasser an, so wird, da $t' = 100$ ist

$$\frac{\vartheta - \vartheta'}{t - 100} = q.$$

DÜHRING hat für eine grosse Reihe von Substanzen die Grössen q bezogen auf Wasser als Einheit berechnet. Sie bewegen sich zwischen 0·522 (bei Kohlensäure) bis zu 2·292 (bei Schwefel). Das Gesetz von DÜHRING hat vielfache Anfechtungen gefunden. Es scheint aber in vielen Fällen einen einfachen und genügenden Ausdruck der Thatsachen zu geben. Ob es sich rationell begründen lässt, ist eine noch nicht in Angriff genommene Frage.

79) Eine andere sehr allgemein sich bestätigende Beziehung zwischen den Siedetemperaturen haben RAMSAY und YOUNG gefunden[2]). Sind T_A und T_A' für einen Stoff A die Siedetemperaturen bei zwei verschiedenen Drucken P und P' und sind bei denselben Drucken für einen Stoff B die Siedetemperaturen T_B und T_B' und bezeichnet man das Verhältniss $\frac{T_A}{T_B}$ mit R, und $\frac{T_A'}{T_B'}$ mit R', so ist

$$R' = R + c\,(T_B' - T_B).$$

Die Grössen $R' - R$ wachsen also proportional der Temperaturdifferenz bei dem Normalkörper $T_B' - T_B$. Die Grösse c ist im Allgemeinen sehr klein. Die Grösse c wird gleich Null, bei Chlorbenzol und Brombenzol und bei den 28 von SCHUMANN untersuchten Estern. Dann wird also

---

1) DÜHRING, Rationelle Grundgesetze etc., pag. 20. 1878.

2) RAMSAY und YOUNG, Phil. mag. (5) 21, pag. 33; 22, pag. 37. 1886; s. DÜHRING, WIED. Ann. 52, pag. 556. 1894.

$$R' = R \quad \text{d. h.} \quad \frac{T_A'}{T_B'} = \frac{T_A}{T_B},$$

also auch

$$\frac{T_A' - T_A}{T_B' - T_B} = \frac{T_A}{T_B} = q.$$

In diesem Falle erhält man also das DÜHRING'sche Gesetz. Als Probe f diese Beziehung von RAMSAY und YOUNG können folgende Zahlen gelten, (aus den Beobachtungen von RICHARDSON[1]) sich ergeben. In diesen sind die Siedetemperaturen der betreffenden Substanz bei dem angegebenen Dru T_w die des Wassers bei demselben Druck. Die Grössen $\frac{T_x}{T_w}$ wachsen langs linear mit der Temperatur und c ist der Coëfficient dieses Wachsthums.

Werthe von $R \left(= \frac{T_x}{T_w}\right)$ für

Druck	Methylalkohol	Aethylalkohol	Propylalkohol	Isobutylalkohol	Isoamylalkohol
50 *mm*		0·4974	1·C064	1·0334	1·0964
100 „	0·9059	0·9455	1·0021	1·0311	1·0918
150 „	0·9079	0·9454	1·0018	1·0292	1·0911
250 „	0·9076	0·9435	0·9997	1·0262	1·0890
250 „	0·9096	0·9439	1·0000	1·0264	1·0884
300 „	0·9094	0·9429	0·9983	1·0261	1·0860
350 „	0·9090	0·9430	0·9977	1·0261	1·0849
400 „	0·9095	0·9424	0·9966	1·0247	1·0830
450 „	0·9101	0·9431	0·9953	1·0237	1·0837
500 „	0·9101	0·9434	0·9958	1·0225	1·0824
550 „	0·9100	0·9427	0·9926	1·0225	1·0818
600 „	0·9099	0·9414	0·9911	1·0215	1·0810
650 „	0·9097	0·9418	0·9911	1·0206	1·0805
700 „	0·9093	0·9418	0·9903	1·0205	1·0804
750 „	0·9100	0·9425	0·9909	1 0204	1·0810
$c =$	0·0007	0·0009	0·0025	0·0022	0·0025

Werthe von $R \left(= \frac{T_x}{T_w}\right)$ für

Druck	Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Isobuttersäure	Isovalsäure
50 *mm*	0·9766	1·0314	1.1083	1·1794	1·2111
100 „	0·9852	1·0333	1·1078	1·1463	1·2082
150 „	0·9880	1·0366	1·1090	1·1432	1·2083
200 „	0·9897	1·0380	1·1087	1·1411	1·2054
250 „	0·9930	1·0407	1·1089	1·1434	1·2051
300 „	0·9945	1·0434	1·1072	1·1433	1·2049
350 „	0·9970	1·0440	1·1081	1·1441	1·2030
400 „	0·9994	1·0447	1·1082	1·1446	1·2039
450 „	1·0017	1·0457	1·1098	1·1452	1·2039
500 „	1·0022	1·0462	1·1098	1·1442	1·2037
550 „	1·0015	1·0470	1·1096	1·1441	1·2037
600 „	1·0027	1·0483	1·1089	1·1435	1·2032
650 „	1·0022	1·0491	1·1082	1·1438	1·2026
700 „	1·0033	1·0507	1·1079	1·1433	1·2032
750 „	1·0043	1·0526	1·1091	1·1439	1·2050
$c =$	0·0047	0·0040	0·0001	0·0002	0·0013

[1]) RICHARDSON, Journ. chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.

Theorie der übereinstimmenden Zustände von VAN DER WAALS.

0) In der Abhandlung über mechanische Wärmetheorie (s. pag. 493) ist gt worden, wie sich aus der Gleichung von VAN DER WAALS ergiebt, dass instimmende Zustände einer Substanz diejenigen sind, bei denen ihre reen Drucke ε, ihre reducirten Temperaturen m, ihre reducirten Volumina n ler gleich. Die reducirten Bestimmungsstücke waren die Verhältnisse der enden Grössen zu den kritischen. Es war also, wenn mit ϑ, π, φ wieder he Temperatur, kritischer Druck, kritisches Volumen bezeichnet werden.

$$\varepsilon = \frac{p}{\pi}, \quad m = \frac{T}{\vartheta}, \quad n = \frac{v}{\varphi}.$$

peciell für gesättigten Dampf sei E der reducirte Druck und n_1 und n_2 educirte Volumen von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf. Dann ergaben us der VAN DER WAALS'schen Betrachtung folgende Beziehungen:

Die Curve, welche die Beziehung des reducirten gesättigten fdruckes zur reducirten Temperatur darstellt, ist für alle igkeiten dieselbe. RAMSAY und YOUNG[1]) nennen diese Curve die orthosche Curve. Daraus folgt: Bei gleichen reducirten Temperaturen die reducirten Drucke für alle Substanzen gleich.

Die reducirten Molekularvolumina des gesättigten Dampfes so wie die der Flüssigkeit sind bei gleichen reducirten Tempeen einander gleich für alle Substanzen.

att der reducirten Temperaturen kann man auch die reducirten Drucke in ihren.

1) Uebrigens hat schon VAN DER WAALS[2]) gezeigt, dass man auch aus der US'schen Form der Zustandsgleichung dieselben Schlüsse ziehen kann, AMMERLING-ONNES, der eine allgemeine Form der Zustandsgleichung auft hat, fand dieselben Schlüsse wieder. Es ist nämlich seine allgemeine dsgleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\chi\left(\frac{m}{v}\right) = RT,$$

cher m das Volumen der Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl und für alle Körper gleiche Function ist. Dass sich daraus eine Theorie der nstimmenden Zustände ableiten lässt, zeigte KAMMERLING ONNES[3]) auf fol- Weise. Es wird nämlich rm, dividirt durch das kritische Volumen φ, eine, le Körper gleiche Constante C. Ebenso wird $\frac{rmR\vartheta}{a}$ eine für alle Körper Constante C' und $\frac{r^2m^2\pi}{a}$ wird ebenfalls eine stets gleiche Constante C''. man nun den reducirten Druck ε, die reducirte Temperatur m, das reducirte en n einführt, so wird die Zustandsgleichung

$$\left(\varepsilon + \frac{C^2}{C'^2 n^2}\right)(n - C)\chi\left(\frac{C}{rn}\right) = \frac{C''C}{C'}\, m,$$

also auch nur Constanten enthält, die für alle Körper gleich sind.

2) Weiter zeigte P. CURIE[4]), dass man aus der VAN DER WAALS'schen Gleichung bloss dann eine allgemein gültige Gleichung bekommt, wenn man die

RAMSAY und YOUNG, OSTWALD's Zeitschr. 1, pag. 237, 433. 1887.
VAN DER WAALS, Continuität, pag. 129.
KAMMERLING-ONNES, k. Ak. von Vetensch. 1881, 45; Beibl. 5, pag. 718.
CURIE, Arch. Gen. 26, pag. 13. 1893.

kritischen Bestimmungsstücke als Einheiten nimmt, sondern auch, wenn man beliebige Grössen $p_0 v_0 T_0$ als Einheit nimmt. Setzt man in der Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$b = Bv_0, \quad a = Ap_0 v_0^2, \quad R = \frac{Cp_0 v_0}{T_0},$$

worin v_0, p_0, T_0 beliebige Volumina, Drucke, Temperaturen seien, ABC reine Zahlen sind, setzt man ferner

$$\frac{p}{p_0} = N_p, \quad \frac{v}{v_0} = N_v, \quad \frac{T}{T_0} = N_T,$$

so wird die reducirte Form

$$N_p = \frac{CN_T}{N_v - B} - \frac{A}{N_v^2},$$

die also auch nur Zahlenconstanten enthält. Die VAN DER WAALS'sche Form ist ein specieller Fall davon.

Aehnliche Betrachtungen hat NATANSON[1]) angestellt.

83) Prüfungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände hat schon VAN DER WAALS an dem damals bekannten Material ausgeführt (s. o. pag. 494).

Eine sehr interessante Bestätigung des VAN DER WAALS'schen Theorem's lieferten die Untersuchungen von CAILLETET und MATHIAS über die Dichtigkeiten der gesättigten Dämpfe, welche von ihnen wie oben pag. 724 gezeigt, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt wurden.

MATHIAS[2]) zeigte nun, dass man diese Dichtigkeit, wenn man $\frac{T}{\vartheta} = m$ setzt, wo m die reducirte Temperatur ist, durch folgende Formeln nach den Beobachtungen darstellen kann.

Kohlensäure $\delta = 1{\cdot}285\ (1 - m - 2 \cdot 0{\cdot}565 \sqrt{1 - m + 0{\cdot}5994^2})$

Stickoxydul . $\delta = 1{\cdot}169\ (1 - m - 2 \cdot 0{\cdot}562 \sqrt{1 - m + 0{\cdot}580^2})$

Aethylen . . $\delta = 0{\cdot}5305(1 - m - 2 \cdot 0{\cdot}548 \sqrt{1 - m + 0{\cdot}589^2})$.

Die Klammergrössen erweisen sich also für alle 3 Stoffe gleich, womit das Gesetz der übereinstimmenden Zustände für die Dichten bewiesen ist. Allgemein ist also die Dichte eines gesättigten Dampfes bei irgend einer Temperatur T, wenn $\frac{T}{\vartheta} = m$ gesetzt wird,

$$\delta = A(1 - m - 2 \cdot 0{\cdot}565\sqrt{1 - m + 0{\cdot}579^2}).$$

84) O. MASSON[3]) hat empirisch aus den Beobachtungen folgende Regel aufgestellt. Werden flüssige Verbindungen einer und derselben Gruppe bei Temperaturen gleicher Dampfspannungen verglichen, so sind die specifischen Volumina dem Molekulargewicht umgekehrt und der absoluten Temperatur direkt proportional. Ist also w_T das Molekularvolumen bei der Temperatur T, so soll

$$\frac{w_T}{T} = const = c$$

sein. Eben dasselbe gilt für den Dampfzustand. Ist w_T' das Molekularvolumen im Dampfzustand, so ist

$$\frac{w_T'}{T} = const$$

---

1) NATANSON, Compt. rend. 109, pag. 855, 890. 1889.

2) MATHIAS, Compt. rend. 112, pag. 35. 1891.

3) MASSON, Phil. mag. (5) 30, pag. 413. 1890.

Ebenso fand er, dass das Produkt aus dem Molekulargewicht μ der Verdampfungswärme ρ und der absoluten Temperatur T bei allen Körpern für gleichen Druck constant ist.

$$\left(\frac{\mu\rho}{T}\right)_{p=const} = const.$$

So ist nach dem Versuche von RAMSAY und YOUNG für

	$\frac{\mu\rho}{T}$		$\frac{\mu\rho}{T}$
Chloroform . .	19·57	Chloräthyl . .	22·55
Jodoform . . .	20·66	Jodäthyl . . .	21·18

YOUNG[1]) zeigte, dass diese Beziehungen mit den WAALS'schen Theorien nur dann verträglich sind, wenn die kritischen Drucke nahezu gleich sind.

85) Eine sehr ausführliche Prüfung des Gesetzes der correspondirenden Temperaturen, Drucke und Volumina nahm S. YOUNG[2]) an dem grossen Material von Beobachtungen vor, welches er theils in Verbindung mit RAMSAY, theils allein zusammengebracht hatte und das in den weiter unten stehenden Tabellen enthalten ist. Die Substanzen, die der Prüfung unterworfen wurden, waren mit ihren kritischen Constanten zusammengestellt folgende:

Substanz	Formel	Krit. Temp. ϑ in C°	abs.	Krit. Temp. π in *mm* Hg	Krit. Volumen φ in *ccm* von 1 *gr*	von 1 Grm.-Mol.
Fluorbenzol	C_6H_5Fl	286·55	559.55	33912	2·43	233
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	(360)	(633)	(33911)	(2·34)	(262)
Brombenzol	C_6H_5Br	(397)	(670)	(33912)	(1·76)	(275)
Jodbenzol	C_6H_5J	(448)	(721)	(33912)	(1·47)	(298)
Benzol	C_6H_6	288·5	561·5	36395	2·82	219
Kohlenstofftetrachlorid .	CCl_4	283·15	556·15	34180		
Zinnchlorid	$SnCl_4$	318·7	591·7	28080		
Aether	$(C_2H_5)_2O$	194·4	467·4	27060		
Methylalkohol . . .	CH_3OH	240·0	513·0	59760		
Aethylalkohol	C_2H_5OH	243·1	516·1	47850		
Propylalkohol . . .	C_3H_7OH	263·7	536·7	38120		
Essigsäure	CH_3COOH	321·6	594·6	43400	2·46	147

Die eingeklammerten Werthe sind nicht beobachtet, sondern berechnet. Als Vergleichsubstanz nahm YOUNG Fluorbenzol an, weil bei diesem alle Werthe bis zur kritischen Temperatur beobachtet wurden. Die oben pag. 494 angeführten Sätze von VAN DER WAALS verlangen nun folgendes:

I. Sind π_1 und ϑ_1 die kritischen Drucke und Temperaturen für die Normalsubstanz (Fluorbenzol) und π und ϑ dieselben für eine andere Substanz, und bezeichnet man das Verhältniss eines beliebigen Druckes p_1 der Normalsubstanz zum kritischen Druck π_1 mit E_1, das entsprechende Temperaturverhältniss $\frac{T_1}{\vartheta_1}$ mit m_1, und für einen anderen Körper $\frac{p}{\pi}$ mit E und $\frac{T}{\vartheta}$ mit m, so sind diejenigen Drucke p der Substanz, für welche $E = E_1$ ist, correspondirende Drucke und diejenigen Temperaturen T, für welche $m = m_1$ ist, correspondirende Temperaturen. Es wird also zuerst verlangt, dass die den correspondirenden Drucken entsprechenden Temperaturen auch correspondirende Temperaturen sind, oder in Zeichen, wenn

1) YOUNG, Phil. mag. (5) 30, pag. 423. 1890.

2) YOUNG, Phil. mag. (5) 33, pag. 153. 1892; Physik. Revue I, pag. 385. 1890.

$$\frac{E}{E_1} = 1$$

ist, so muss auch $\frac{m}{m_1} = 1$ sein.

Young berechnete nun zu den auf einander folgenden Drucken p_1 des Fluorbenzols von 20 *mm* bis 33912 *mm*, die entsprechenden reducirten Drucke E_1, berechnete ferner die diesen correspondirenden Drucke E und ebenso die correspondirenden Temperaturen m_1 und m und prüfte direkt, ob, wenn $\frac{E}{E_1} = 1$ ist, auch $\frac{m}{m_1} = 1$ ist. Es ergab sich $\frac{m}{m_1}$ nicht genau gleich 1 und auch nicht vollständig constant. Vielmehr trat folgendes ein:

1) Bei Chlorbenzol schwankte $\frac{m}{m_1}$ um den Mittelwerth 1·1309 (statt 1) herum mit höchstens 0·2% Abweichung zwischen dem grössten und kleinsten Werth.

2) Bei Brombenzol war ebenso der Mittelwerth 1·1976 (statt 1) mit derselben grössten Abweichung.

3) Bei Jodbenzol war der Mittelwerth 1·2885 (statt 1) mit derselben Abweichung.

4) Bei Benzol nahm $\frac{m}{m_1}$ zu, von 0·9890 bis 1·0035, während die entsprechenden Drucke beim Fluorbenzol in den oben angegebenen Grenzen schwankten.

5. Bei CCl_4 nahm $\frac{m_1}{m}$ zu von 0·9699 bis 0·9939.

6. Bei $SnCl_4$ nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0679 bis 1·0575.

7. Bei Aether nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 0·8431 bis 0·8353.

8. Bei Methylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0127 bis 0·9168.

9. Bei Aethylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0494 bis 0·9223.

10. Bei Propylalkohol nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·0997 bis 0·9592.

11. Bei Essigsäure nahm $\frac{m_1}{m}$ ab von 1·1278 bis 1·0626.

86) In derselben Weise wurden auch die übrigen Eigenschaften untersucht. Bezeichnet man also

a) für die Normalsubstanz (Fluorbenzol)

die reducirten Drucke mit E_1,
die reducirten, absoluten Temperaturen mit m_1,
die reducirten Molekularvolumina im Dampfzustand mit ω_1,
die „ „ im flüssigen Zustand mit Ω_1.

b) für eine andre Substanz

die reducirten Drucke mit E,
die reducirten, absoluten Temperaturen mit m,
die reducirten Molekularvolumina im Dampfzustand mit ω,
die „ „ „ flüssigen Zustand mit Ω,

so verlangt das Gesetz der correspondirenden Temperaturen, dass wenn

$$\frac{E}{E_1} = 1 \text{ ist, auch } \frac{m}{m_1} = 1, \quad \frac{\omega}{\omega_1} = 1, \quad \frac{\Omega}{\Omega_1} = 1$$

ler wenn

$$\frac{m}{m_1} = 1 \text{ ist, auch } \frac{E}{E_1} = 1, \quad \frac{\omega}{\omega_1} = 1, \quad \frac{\Omega}{\Omega_1} = 1 \text{ ist.}$$

ie wirklichen Verhältnisse sind aber folgende:

. Wenn $\frac{E}{E_1} = 1$ ist, so variirt, wenn man von kleinen E zu grossen :ht:

Substanz	$\frac{m}{m_1}$ von	$\frac{m}{m_1}$ bis	$\frac{\omega}{\omega_1}$ von	$\frac{\omega}{\omega_1}$ bis	$\frac{\Omega}{\Omega_1}$ von	$\frac{\Omega}{\Omega_1}$ bis
C_6H_5Cl	1·1309		1·137		1·1246	
C_6H_5Br	1·1976		1·189		1·1802	
C_6H_5J	1·2885		1·282		1·2772	
C_6H_6	0·9890	1·0035	0·946		0·9489	
CCl_4	0·9699	0·9939	0·969	1·017	1·0173	1·0248
$SnCl_4$	1·0679	1·0575	2·282		1·2700	1·2910
$(C_2H_5)_2O$	9·8431	0·8353	1·035		1·0319	1·0456
CH_3OH	1·0127	0·9168	0·533	0·473	0·4317	0·4172
C_2H_5OH	1·0494	0·9223	0·706	0·625	0·6307	0·6058
C_3H_7OH	1·0997	0·9592	0·903	0·836	0·8198	0·7937
CH_3COOH	1·1278	1·0626	0·545	0·631	0·6342	

. Wenn $\frac{m}{m_1} = 1$ ist, so variirt, wenn man vom kleinen m_1 zum grossen :ht

Substanz	$\frac{E}{E_1}$ von	$\frac{E}{E_1}$ bis	$\frac{\omega}{\omega_1}$ von	$\frac{\omega}{\omega_1}$ bis	$\frac{\Omega}{\Omega_1}$ von	$\frac{\Omega}{\Omega_1}$ bis
C_6H_5Cl	0·998	1·007	1·139		1·1245	
C_6H_5Br	0·987	1·007	1·194		1·1800	
C_6H_5J	0·985	1·007	1·285		1·2773	
C_6H_6	1·338	1·073	0·842	0·940	0·9479	
CCl_4	1·460	1·008	0·828	1·401	1·0266	
$SnCl_4$	0·706	0·828	1·336	1·262	1·2657	1·2913
$(C_2H_5)_2O$	0·705	0·798	1·101	1·025	1·0284	1·0988
CH_3OH	0·359	1·762	1·244	0·484	0·409	
C_2H_5OH	0·201	1·411	2·076	0·648	0·6044	0·5900
C_3H_7OH	0·099	1·124	2·678	0·866	0·772	
CH_3COOH	0·476	1·280	0·894	0·631	0·623	

37) Wenn man daher den Zahlen von RAMSAY und YOUNG resp. denen von IG allein nur etwas trauen kann, so erweist sich das Gesetz der correspon-iden Zustände als auch nicht angenähert gültig, wenigstens nicht für solche e, deren chemische Constitution sehr verschieden ist. Es würde daraus n, dass die wahre Zustandsgleichung nicht eine solche Form haben kann, sie bei Einführung der reducirten Bestimmungsstücke nur Zahlenconstanten ält, sondern sie würde noch Constanten behalten müssen, die von der Natur Substanz abhängig sind, resp. sogar Functionen von Druck und Volumen. rigens spielt offenbar bei allen untersuchten Substanzen die Thatsache eine

Rolle, dass die Moleküle bei hohen Drucken nicht mehr einfache, sondern 2, 3fache etc. sind. Auf diesen Umstand, der aus den unten angeführten Berechnungen von BATTELLI direkt hervorgeht, nimmt die VAN DER WAALS'sche Formel keine Rücksicht. Auch ist das offenbar eine Eigenschaft, von der man sich die Materie auch frei denken könnte. Sie würde also nur als eine Correction in die Zustandsgleichung eingehen, die selbst wiederum nur eine Art idealen Zustandes darstellen werden. GRAETZ.

Gesättigte Dämpfe. Zahlenmaterial über Spannung und specifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Vorbemerkung.

In diesem Aufsatz ist das sehr umfangreiche Beobachtungsmaterial zusammengestellt, welches über die Druck- und Dichteverhältnisse der gesättigten Dämpfe vorhanden ist. Arbeiten von Bedeutung sind alle aufgenommen. Als werthlos erkanntes und überholtes Material ist fortgelassen worden, höchstens ist die Literatur dafür citirt. Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, wie viel in diesem Gebiet nach den sorgfältigen Arbeiten von REGNAULT, RAMSAY und YOUNG und BATTELLI noch zu leisten ist, bevor wir eine eingehende Kenntniss der gesättigten Dämpfe aller einigermaassen wichtigen Substanzen erhalten.

Die Drucke sind immer in *mm* Quecksilber angegeben, bei einigen Beobachtern auch in Atmosphären. Die specifischen Volumina s der gesättigten Dämpfe sind durchweg in *ccm* pro 1 *gr* Substanz aufgeführt. Es ist stets — bis auf 2 Fälle — der Verlauf von s mit der Temperatur t, nicht mit dem Dampfdruck P angegeben. Aus den Angaben über den Dampfdruck in seiner Abhängigkeit von der Temperatur kann man zu jedem t auch das zugehörige P finden. Der reciproke Werth des specifischen Volumens s ist die (absolute) Dichtigkeit δ des gesättigten Dampfes (Wasser = 1). Es ist δ auch gleich dem Gewicht in *gr* von 1 *ccm* des gesättigten Dampfes. Hat der gesättigte Dampf die Temperatur t und die Spannung P (*mm* Hg), so hat 1 *ccm* Luft unter denselben Verhältnissen das Gewicht

$$\delta_l = \frac{0{\cdot}001293}{(1 + \alpha t)} \frac{P}{760} gr.$$

Das Verhältniss $\frac{\delta}{\delta_l}$ ist die Dampfdichte l des gesättigten Dampfes (bezogen auf Luft).

Multiplicirt man die auf Luft bezogenen Dampfdichten mit 28·9, so erhält man die Dampfdichte λ des gesättigten Dampfes, bezogen auf H = 1.

Sowohl die Grössen l, wie die Grössen λ sind in einigen Tabellen angegeben.

Multiplicirt man endlich das specifische Volumen s des gesättigten Dampfes mit dem Molekulargewicht μ, so erhält man das Molekularvolumen $\bar{\omega}$ des gesättigten Dampfes (d. h. das Volumen von 1 Grammolekül), welches auch in einigen Tabellen angeführt ist.

angeführten Substanzen sind in Klassen geordnet, die ich hier, um die g zu erleichtern, vorausschicke. Die römischen Zahlen in dieser istellung sind auch nachher bei den einzelnen Substanzen beibehalten. ı Stoffe, für welche ausführliche Messungen vorliegen, sind hier mit rift gedruckt.

ınische Flüssigkeiten.

Ammoniak
Arsenwasserstoff
Borchlorid
Brom
Cadmium
Chlor
Chlorcyan
Chlorsilicium
Chlorwasserstoff
Cyan
Fluorbor
od
Iodwasserstoff
Kohlenoxyd
Kohlensäure
Phosphortrichlorid
Phosphortrifluorid
Phosphorpentafluorid
Phosphorthiofluorid
Quecksilber
Sauerstoff
Schwefel
Schwefelkohlenstoff
Schwefelwasserstoff
Schweflige Säure
Selenwasserstoff
Siliciumwasserstoff
Stickoxyd
Stickoxydul
Stickstoff
Wasser
Wismuth
Zink
Zinnchlorid

Alkohole.

Methylalkohol
Aethylalkohol
Propylalkohol
Isobutylalkohol
Isoamylalkohol

her und Ester.

Methyläther
Aethyläther
Oxalsäuremethyläther
XLIII. Methylformiat
XLIV. Aethylformiat
XLV. Propylformiat
XLVI. Isobutylformiat
XLVII. Isoamylformiat
XLVIII. Methylacetat
IL. Aethylacetat
L. Propylacetat
LI. Isobutylacetat
LII. Methylpropionat
LIII. Aethylpropionat
LIV. Propylpropionat
LV. Isobutylpropionat
LVI. Amylpropionat
LVII. Methylbutirat
LVIII. Aethylbutirat
LIX. Propylbutirat
LX. Isobutylbutirat
LXI. Amylbutirat
LXII. Methylisobutirat
LXIII. Aethylisobutirat
LXIV. Propylisobutirat
LXV. Isobutylisobutirat
LXVI. Amylisobutirat
LXVII. Methylvalerat
LXVIII. Aethylvalerat
LXIX. Propylvalerat
LXX. Isobutylvalerat

D. Fettsäuren.

LXXI. Ameisensäure
LXXII. **Essigsäure**
LXXIII. Propionsäure
LXXIV. Buttersäure (n)
LXXV. Isobuttersäure
LXXVI. Isovaleriansäure

E. Halogenderivate der Fettreihe.

LXXVII. Chlormethyl
LXXVIII. Fluormethyl
LXXIX. **Chloräthyl**
LXXX. Bromäthyl
LXXXI. Jodäthyl
LXXXII. Jodpropyl (n)
LXXXIII. Jodisopropyl
LXXXIV. Aethylidenchlorid
LXXXV. Aethylenchlorid
LXXXVI. Acetyltrichlorid
LXXXVII. **Isomeres Acetylchlorid**
LXXXVIII. $CH_2Cl - CCl_3$
LXXXIX. $CHCl_2 - CHCl_2$
LXXXX. $CHCl_2 - CCl_3$
LXXXXI. Dreifachchlorkohlenstoff
LXXXXII. Aethylenbromid
LXXXXIII. Aethylidenbromochlorid
LXXXXIV. Aethylenbromochlorid
LXXXXV. **Chloroform**
LXXXXVI. **Tetrachlorkohlenstoff**

F. Aromatische Körper.

LXXXXVII. **Benzol**
LXXXXVIII. **Fluorbenzol**
IC. **Chlorbenzol**
C. **Brombenzol**
CI. **Jodbenzol**
CII. Toluol
CIII. Xylole
CIV. Dibenzylketon
CV. Nitrobenzol
CVI. Nitrotoluole
CVII. Nitroxylol
CVIII. Amidoxylol
CIX. Toluidine

G. Oele.

CX. Citronenöl
CXI. **Terpentinöl**

H. Andere organische Substanzen.

CXII. **Aceton**
CXIII. Acetylen
CXIV. Aethylen
CXV. Anilin
CXVI. Bromnaphtalin
CXVII. Chinolin
CXVIII. Glycerol
CXIX. Isoamylen
CXX. Kohlenoxysulfid
CXXI. Methan
CXXII. **Methylsalicilat**

A) Anorganische Körper.

I. Ammoniak.

a) Dampfspannungen.

Messungen über diese liegen vor von

FARADAY zwischen den Temperaturen — 17·77 und + 28·33
REGNAULT „ „ „ — 30 „ + 100
PICTET „ „ „ — 30 „ + 50
BLÜMCKE „ „ „ — 18·5 „ + 63·5.

1) FARADAY[1]) hat Ammoniak zuerst verflüssigt. Die von ihm gemessenen Dampfdrucke wurden von REGNAULT auf *mm* Quecksilber und C° umgerechnet.

2) REGNAULT[2]) machte sein Ammoniakgas, aus dem er durch Condensation flüssiges Ammoniak herstellte, frei von Wasser und Kohlensäure, indem er es über Aetzkalk entwickelte und zunächst durch eine abgekühlte Flasche gehen liess, welche das Wasser zurückhielt. Er machte 3 Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel darstellte

$$\log P = a + b\alpha^{t+22} + c\beta^{t+22},$$

worin P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt sind. Die Constanten haben folgende Werthe

$a = 11\cdot5043330$	$\log\alpha = 9\cdot9996014-10$
$b = -7\cdot4503520$	$\log\beta = 9\cdot9939729-10.$
$c = -0\cdot9449674$	

3) PICTET[3]) maass die Drucke mit einem Metallmanometer. Ueber die Reindarstellung seines Ammoniaks ist nichts angegeben:

4) BLÜMCKE[4]) stellte Ammoniak aus Ammoniakwasser her und maass mit dem CAILLETET'schen Apparat.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende

FARADAY		REGNAULT		PICTET		BLÜMCKE	
t	P(*mm* Hg)	t	P(*mm* Hg)	t	P(Atm.)	t	P(Atm.)
—17·77	1889·7	—30	866·09	—30	1·14	—18·5	1·91
— 7·77	2667·0	—20	1392·13	—20	1·83	0	4·22
0	3283·0	—10	2144·12	—10	2·82	34·0	12·80
+ 7·22	4152·9	0	3183·34	0	4·19	63·5	28·04
+15·55	5257·8	+10	4574·03	+10	6·02		
+28·33	7620·0	20	6387·78	+20	8·40		
		30	8700·97	+30	11·44		
		40	11595·30	+40	15·29		
		50	15158·33	+50	19·98		
		60	19482·10				
		70	24675·55				
		80	30843·09				
		90	38109·22				
		100	46608·24				

b) Dichte und specifisches Volumen gesättigter Dämpfe. Merkwürdiger Weise liegen darüber keine Messungen vor.

1) FARADAY, Phil. Trans. 1845, pag. 155.
2) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 596.
3) PICTET, Nouvelles Machines frigorifiques. Genève 1885.
4) BLÜMCKE, WIED. Ann. 34, pag. 19. 1888.

II. Arsenwasserstoff.

Dampfspannungen. Arsenwasserstoff wurde von FARADAY[1]) verflüssigt wurden von ihm zugleich die Verflüssigungsdrucke gemessen. Seine te sind folgende

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—59·4	0·94	—12·2	6·24
—46·6	1·73	0	8·95
—30·6	3·32	10	11·56
—17·8	5·21	15·1	13·19

Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Vacat.

III. Borchlorid.

Dampfspannung. REGNAULT[2]) benutzte ein Borchlorid, welches dadargestellt war, dass trockenes Chlor über ein in einer Porcellanröhre s Gemisch von Borsäureanhydrid und Kohle strich. Die Flüssigkeit, die r Kältemischung condensirt war, wurde, da sie viel Chlor enthielt, mit Quecksilber geschüttelt und dann im leeren Raum zum Sieden gebracht, h die Färbung verschwand. Es wurde nur 1 Reihe von Beobachtungen t und diese durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+27} + c\beta^{t+27}$$

ellt, worin P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt ist und die Constanten Werthe haben

$a = 4{\cdot}8139298$	$\log \alpha = 9{\cdot}9965575 - 10$
$b = -\ 2{\cdot}7690345$	$\log \beta = 9{\cdot}9770709 - 10$
$c = +\ 0{\cdot}0120096$	

r Verlauf der Dampfspannungen ist durch folgende Zahlen dargestellt:

t (Quecksilberthermometer)	P *mm* Hg	t (Quecksilberthermometer	P *mm* Hg
—30	98·25	40	1535·25
—20	159·46	50	2042·25
0	250·54	60	2658·52
+10	381·32	70	3392·12
20	562·94	80	4248·28
30	807·50	85	4720·11
40	1127·50		

Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

IV. Brom.

Dampfspannung. RAMSAY und YOUNG[3]) haben für reines Brom [mit orsäure getrocknet (Siedep. 58·75 bis 760 *mm*)] folgende Dampfspannungen n:

---

[1] FARADAY, Phil. Trans. 1845, pag. 155.

[2] REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 479.

[3] RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 453. 1886.

P (mm Hg)	Temperatur	Zustand	P (mm Hg)	Temperatur	Zustand
20	—16·65	fest	150	16·95	flüssi
25	—14·0	"	200	23·45	"
30	—12·0	"	300	33·05	"
35	—10·05	"	400	40·45	"
40	— 8·4	"	500	46·8	"
45	— 7·0	"	600	51·95	"
50	— 5·05	flüssig	700	56·3	"
100	+ 8·20	"	760	58·75	"

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

V. Cadmium.

a) Dampfspannung. BARUS[1]) fand folgende Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
549	22	706	292	639	105	750	517
552	25	724	355	667	157	760	624
565	26	729	381	681	189	766	656
574	32	745	489	702	262	770	766
620	75						

Sie liessen sich durch die Formel

$$\log P = 2063 - \frac{7443}{T} - 3{\cdot}868 \log T$$

darstellen.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

VI. Chlor.

a) Dampfspannungen. Hierüber ist eine sehr ausführliche Untersu von KNIETSCH[2]) vorhanden. Ueber die Reindarstellung des Chlors ist die A selbst nachzusehen. Die eine Beobachtung von FARADAY[3]), dass Chlor bei den Druck von 4 Atm. ausübt, stimmt nicht mit den Angaben von KNIE welcher bei dieser Temperatur mehr als 6 Atm. findet.

Die Dampfspannungen sind folgende:

t	P	t	P
—88	37·5 mm	20	6·62 Atm.
—80	62·5 "	30	8·75 "
—70	118 "	40	11·50 "
—60	210 "	50	14·70 "
—50	350 "	60	18·60 "
—40	560 "	70	23·00 "
—37·6	760 "	80	28·40 "
—30	1·20 Atm.	90	34·50 "
—20	1·84 "	100	41·70 "
—10	2·63 "	110	50·80 "
0	3·66 "	120	60·40 "
+10	4·95 "	130	71·70 "
		146 = krit. Temp.	93·50 = krit. Druck

[1]) BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

[2]) KNIETSCH, LIEB. Ann. 259, pag. 100. 1890.

[3]) FARADAY, Phil. Trans. 113, pag. 189. 1823.

) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

VII. Chlorcyan.

) Dampfspannung. REGNAULT[1]) erhielt Chlorcyan, indem er eine ung von Quecksilbercyanid mit krystallisirtem Chlorhydrat erhitzte. Das ene Gas wurde durch Chlorcalcium getrocknet und durch eine Kälte-ung condensirt. Die Flüssigkeit erstarrt bei — 7·04°. REGNAULT stellte Beobachtungsreihe an und drückte die Resultate durch die Formel aus

$$\log P = a + b\alpha^{t+30} + c\beta^{t+30},$$

P in *mm* Hg, *t* in C° (Quecksilberthermometer) angegeben ist und die inten folgende Werthe haben

$a =$ 6·7987932	$\log \alpha = 9·9983200-10$
$b = -$ 4·5779773	$\log \beta = 9·9762571-10$
$c = -$ 0·3863952	

er Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Quecksilber	*P* *mm* Hg	*t* Quecksilber	*P* *mm* Hg
—30°	68·30	30	1427·43
—20°	148·21	40	1987·96
—10°	270·51	50	2719·29
0°	444·11	60	3674·14
+10°	681·92	70	4873·19
20°	1001·87	75	2594·58

Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

VIII. Chlorsilicium.

Dampfspannung. REGNAULT[2]) stellte sein Chlorsilicium auf dem ge-ichen Wege dar und destillirte es über Quecksilber. Er machte nur eine von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+26}$$

llte, worin *P* in *mm* Hg, *t* in C° *mm* Quecksilberthermometer gemessen d die Constanten folgende Werthe haben

$a =$ 4·5959425	$\log \alpha = 9·9965260-10$
$b = -$ 3·3287708	

er Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Quecksilber-thermometer)	*P* *mm* Hg	*t* (Quecksilber-thermometer)	*P* *mm* Hg
—25	19·66	30	294·49
—20	26·49	40	429·08
—10	46·46	50	607·46
0	78·02	60	837·23
10	125·90	65	973·74
20	195·86		

REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 482.

REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 474.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

IX. Chlorwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Hierüber sind Messungen von FARADAY ANSDELL vorhanden.

1) FARADAY[1]) hat Chlorwasserstoff zuerst condensirt und die Dampfd zwischen — 73° und + 4° bestimmt.

2) ANSDELL[2]) bestimmte mittelst der CAILLETET-Pumpe die Dampfspann zwischen + 4 und + 51·25 (kritische Temperatur). Er stellte Chlorwasse durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Salmiak her. Die I tate sind folgende:

FARADAY		ANSDELL	
t(C°)	P (Atm.)	t(C°)	P (Atm.)
−73·3	1·80	—	—
−62·2	3·12	—	—
−45·6	6·30	—	—
−34·4	9·22	—	—
−23·3	12·82	—	—
−17·8	15·04	—	—
− 3·9	23·08	—	—
+ 4·4	40·00	4·0	29·8
—	—	13·8	37·75
—	—	22·0	45·75
—	—	33·4	58·85
—	—	44·8	75·20
—	—	50·56	85·33
		51·25 = krit. Temp.	86·0 = krit. Druck

b) Specifisches Volumen der gesättigten Dämpfe *s*. Ueber liegen nur Messungen von ANSDELL (ob. No. 2) vor, der aber *s* nicht in *cbc* 1 *gr* Substanz angiebt, sondern vielmehr in Bruchtheilen des Anfangsvolume 1 Atm.-Druck. Die Zahlenwerthe sind folgende:

t	*s* (für 1 Atm. = 1)	*t*	*s* (für 1 Atm. = 1)
4	1 : 38·89	33·4	1 : 105·98
9·25	1 : 45·75	39·4	1 : 134·33
13·8	1 : 53·19	44·8	1 : 168·67
18·1	1 : 61·17	48·0	1 : 197·60
22·0	1 : 70·06	49·4	1 : 224·96
26·72	1 : 82·94		

X. Cyan.

a) Dampfspannung. CHAPPUIS und RIVIÈRE[3]) haben die Dampfspann über flüssigem Cyan gemessen, aber dabei ganz andere Zahlen erhalten FARADAY und BUNSEN, was, wie sie meinen, daher kommt, dass ihre Substan Stickstoff frei war, was bei FARADAY und BUNSEN nicht der Fall war. Ihre I

[1]) FARADAY, Phil. Trans. 1845, pag. 155.

[2]) ANSDELL, Chem. News 41, pag. 75. 1881.

[3]) CHAPPUIS und RIVIÈRE, Compt. rend. 104, pag. 1504. 1881.

ite stimmen nur bei Atmosphären-Druck mit denen von BUNSEN und FARADAY berein.

t	*P*(*mm* Hg)
—20·7	750
0	1800
5	2150
10	2570
15	3070

Die Zahlen von FARADAY[1]) sind folgende

t	*P* (Atm.)	*t*	*P* (Atm.)
—17·8	1·25	+10·0	3·28
—12·2	1·35	+23·3	4·79
— 6·7	1·89	+39·4	7·50

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XI. Fluorbor.

a) Dampfspannungen.

FARADAY[1]) hat die Dampfspannungen des Fluorbors folgendermaassen bestimmt.

t(C°)	*P* (Atm.)
—73·3	4·61
—63·3	7·50
—54·4	10·00
—52·2	11·54

b) Specifisches Volumen der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

XII. Jod.

a) Dampfspannung.

RAMSAY und YOUNG[2]) haben für reines Jod (Siedep. 185·5 bei 760 *mm*) die ampfspannungen in folgender Weise bestimmt.

Druck *mm*	Temp. C°	Zustand	Druck *mm*	Temp. C°	Zustand
20	+85·0	fest	200	137·05	flüssig
30	92·2	„	300	150·7	„
50	102·15	„	400	160·9	„
70	109·05	„	500	169·05	„
90	164·15	„	600	176·0	„
100	117·0	flüssig	700	182·0	„
150	128·9	„	760	185·3	„

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

---

1) FARADAY, Phil. Trans. 1845, pag. 155.

2) RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 453. 1886. S. a. V. v. RICHTER, hem. Ber. 1886, pag. 1060.

XIII. Jodwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Diese wurden von FARADAY[1]) gemessen und ergaben

t	P (Atm.)
−17·8	2·9
0	3·97
15	5·89

b) Specifisches Volumen der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

XIV. Kohlenoxyd.

a) Dampfspannung. Zahlenangaben liegen nur folgende vor von WROBLEWSKI[2]).

t	P (Atm.)
−143·38	30·98
−148·46	22·76
−151·57	19·32
−155·00	15·98
−157·45	14·22

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XV. Kohlensäure.

a) Dampfspannung. Die Dampfspannungen der flüssigen Kohlensäure wurden gemessen:

von FARADAY zwischen — 79·44° und 0°,
von REGNAULT zwischen — 25° und + 30° (s. unten),
von ANDREWS zwischen 0° und der kritischen Temperatur 31·0°,
von CAILLETET zwischen — 80° und — 34°,
von AMAGAT zwischen 0° und 31·35° (kritische Temperatur).

1) FARADAY[3]), der die Kohlensäure zuerst verflüssigt hat, bestimmte auch ihre Dampfspannungen, die von REGNAULT dann auf C° und *mm* Hg umgerechnet wurden.

2) REGNAULT[4]) hat mit Kohlensäure 2 Versuchsreihen angestellt, ohne zu wissen, dass die Kohlensäure oberhalb 32° kein Dampf mehr ist, da der kritische Punkt überschritten ist. Seine Versuche konnten ihm direkt den kritischen Zustand nicht zeigen, da er undurchsichtige Metallgefässe benutzte. Wohl aber ergaben ihm die Versuche, dass der Verlauf der Curve oberhalb 25° ein ganz anderer ist, wie ihn alle anderen Substanzen zeigten. Seine Beobachtungen gingen von — 25° bis + 45°. Er stellte sie durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+26} + c\beta^{t+26}$$

dar, worin P in Hg, t in C° ausgedrückt sind, und worin die Constanten folgende Werthe haben:

$$a = 5·6771989 \qquad \log \alpha = 9·9947089 - 10$$
$$b = -2·2651888 \qquad \log \beta = 9·9910406 - 10.$$
$$c = 0·6888035$$

Es sind unten nur die Zahlen bis 30° angegeben.

---

[1]) FARADAY, Phil. Trans. 1845, pag. 155.

[2]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25, pag. 371. 1885.

[3]) FARADAY, Phil. Trans. 1845. pag. 155.

[4]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 618.

3) ANDREWS[1]), der die Isothermenmethode benutzte, konnte aus seinen teren und neueren Versuchen die Maximalspannung bei verschiedenen Tempeturen entnehmen.

4) CAILLETET[2]) verflüssigte die Kohlensäure in seinem Apparat bei verhiedenen Temperaturen und bestimmte die zugehörigen Verflüssigungsdrucke. iese sind wohl etwas unsicher.

5) AMAGAT[3]) untersuchte die Kohlensäure nach der Isothermenmethode und itete daraus die Maximaldrucke und die specifischen Volumina ab.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

FARADAY		REGNAULT		ANDREWS	
t	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°)	*P* (Atm.)
—79·44	869	—25	13007·02	0	35·04
—77·22	1036	—20	15142·44	5·45	40·44
—70·50	1737	—10	20340·20	11·45	47·04
—63·88	2843	0	26906·10	16·92	53·77
—59·44	3505	10	34998·65	22·22	61·13
—48·48	5852	20	44716·58	25·39	65·78
—36·66	9595	30	56119·05	28·30	70·39
—30·55	11773	Bei —78·2° ist der		31·21 =	77·0 =
—26·11	13564	Druck 760 *mm*.		krit. T.	krit. Druck
—20·00	16367				
—15·00	18859				
—12·22	20437				
— 9·44	22167				
— 5·00	25260				
0	29337				

CAILLETET		AMAGAT	
t	*P* (Atm.)	*t* (C°)	*P* (Atm.)
—80	1·00	0	34·3
—70	2·08	10	44·2
—60	3·90	20	56·3
—50	6·80	30	70·7
—40	10·25	30·5	71·5
—34	12·70	31·0	72·3
		31·35 =	72·9 =
		krit. Temp.	krit. Druck

b) Specifische Volumen *s* und Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe.

Messungen darüber liegen vor von:

1) CAILLETET und MATHIAS[4]), welche nach ihrem oben (pag. 724) angegebenen erfahren die Dichte des gesättigten Dampfes der Kohlensäure bestimmt haben, zogen auf Wasser von 4° als Einheit;

2) von AMAGAT (l. c.), der die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und auch e Dichtigkeit δ_a der Flüssigkeit aus den von ihm bestimmten Isothermen ableitet hat.

[1]) ANDREWS, Proc. Roy. Soc. 24, pag. 455. 1876.
[2]) CAILLETET, Archive de Genève 66, pag. 16. 1878.
[3]) AMAGAT, Compt. rend. 114, pag. 1093, 1322. 1892.
[4]) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (5) 5, pag. 549. 1886.

Die Resultate sind folgende:

Cailletet und Mathias		Amagat		
Temperatur + (C°)	Dichtigkeit der gesättigten Dämpfe δ (bez. auf Wasser)	Temperatur + (C°)	Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ_0 der Flüssigkeit (bezogen auf Wasser
—29·8	0·0352	0	0·096	0·914
—21·8	0·0526	10	0·133	0·856
—12·0	0·0692	20	0·190	0·766
— 1·4	0·0953	25	0·240	0·703
+ 8·2	0·1304	30	0·334	0·598
+17·3	0·1835	30·5	0·356	0·574
+25·0	0·2543	31	0·392	0·536
+30·2	0·3507	31·35 = krit. Temp.	0·464 = krit. Dichte	0·464

Es ist $\delta = 0·5668 - 0·00426\,t - 0·094\sqrt{31 - t}$

XVI. Phosphortrichlorid.

a) Dampfspannung. Regnault[1]) reinigte das flüssige Phosphortrichlorid durch Destillation über Quecksilber. Er machte bloss eine Reihe von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$log\,P = a + b\alpha^t$$

darstellte, worin P in *mm* Hg, t in C° (Quecksilberthermometer) angegeben sind und die Constanten folgende Werthe haben

$a = 4·7479108$ | $log\,\alpha = 9·9968895 - 10$
$b = -3·1683558$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (Quecksilber-thermometer)	P *mm* Hg	t (Quecksilber-thermometer)	P *mm* Hg
0	37·98	50	341·39
10	62·88	60	485·63
20	100·55	70	674·23
30	154·65	75	787·61
40	233·78		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XVII. Phosphortrifluorid, PFl_3.

Moissan[2]) zeigte, dass PFl_3 durch 180 Atm. weder bei 24° noch bei 3° verflüssigt werden kann. Dagegen wird es bei — 10° schon durch 40 Atm. condensirt.

XVIII. Phosphorpentafluorid, PFl_5.

Moissan[3]) zeigte, dass PFl_5 bei 16° unter dem Druck von 46 Atm. flüssig wird. Bei etwas erniedrigtem Druck wird es fest.

XIX. Phosphorylthiofluorid.

a) Dampfspannungen. Thorpe und Rodger[4]) haben Thiophosphorylfluorid im Dewar'schen Apparat verflüssigt und folgende Dampfspannungen gefunden:

---

1) Regnault, Rél. de exp. II, pag. 477.
2) Moissan, Ann. chim. phys. (2) 6, pag. 433. 1885.
3) Moissan, Compt. rend. 101, pag. 1890. 1880.
4) Thorpe und Rodger, Journ. Chem. Soc. 88, pag. 306. 1889.

t C°	P Atm.	t C°	P Atm.
3·8	7·6	13·8	10·3
10·0	9·4	20·3	13·0

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XX. Quecksilber.

a) Dampfspannungen.

1) REGNAULT[1]) stellte mit Quecksilber Versuche nach der dynamischen ethode an und drückte die Resultate durch die Formel aus

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

o P in *mm* Hg, t in C°, am Luftthermometer gemessen, zu nehmen sind. Die onstanten haben folgende Werthe:

$a = 5{\cdot}6640459$	$\log \alpha = 9{\cdot}9987562 - 10$
$b = -7{\cdot}7449870$	$\log \beta = 9{\cdot}9880938 - 18$
$c = 0{\cdot}3819711$	

YOUNG[2]) hat die Dampfspannungen des Quecksilbers in der Nähe des noralen Siedepunktes genau bestimmt und eine Tabelle von 180° bis 480° berechnet, dem er von der oben (pag. 737) erwähnten Formel Gebrauch machte,

$$R' = R_0 + c\,(t - t_0),$$

ittelst welcher er die Spannungen des Quecksilberdampfes mit denen des asserdampfes verglich. Die Formel nahm hier die Gestalt an

$$R = 1{\cdot}6004 + 0{\cdot}000882\,t,$$

orin R das Verhältniss der absoluten Temperaturen des Quecksilbers zu dem s Wassers bei gleichem P, und t die gewöhnliche Temperatur des Wassers ist.

Die so bestimmten Werthe sind folgende:

t (C°)	REGNAULT P (*mm* Hg)	YOUNG P (*mm* Hg)	t (C°)	REGNAULT P (*mm* Hg)	YOUNG P (*mm* Hg)
0	0·0200	—	320	368·73	378·5
20	0·0372	—	330	450·91	461·7
40	0·0767	—	340	548·43	559·1
60	0·1643	—	350	663·18	672·5
80	0·3528	—	360	797·74	803·7
100	0·7455	—	370	954·65	954·7
120	1·5341	—	380	1139·65	1127·5
140	3·0592	—	390	1346·71	1325·0
160	5·9002	—	400	1587·96	1548·5
180	11·00	8·41	410	1863·73	1801·0
200	19·90	16·81	420	2177·53	2085·0
210	26·35	23·22	430	2533·01	2402·5
220	34·70	31·64	440	2933·99	2757·0
230	45·35	42·56	450	3384·35	3150·5
240	58·82	56·55	460	3888·14	3586·0
250	75·75	74·26	470	4449·45	4067·0
260	96·73	96·46	480	5072·43	4596·0
270	123·01	124·0	490	5761·32	—
280	155·17	157·8	500	6520·25	—
290	194·46	198·9	510	7253·44	—
300	242·15	248·6	520	8264·96	—
310	299·69	308·0			

1) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 506.

2) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 629. 1891.

3) Wie oben (pag. 710) erwähnt, sind die REGNAULT'schen Zahlen bei tiefe Temperaturen sehr unsicher und es wurden zunächst von HAGEN[1]), dann vc HERTZ und RAMSAY und YOUNG ganz andere Werthe für die niederen Temp raturen abgeleitet.

HERTZ[2]) fand durch Berechnung nach einer der DUPRÉ'schen ähnliche Formel aus seinen Beobachtungen bei tiefen Temperaturen noch viel kleine Zahlen, nämlich

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
0	0·00019	120	0·779
10	0·00050	130	1·24
20	0·0013	140	1·93
30	0·0029	150	2·93
40	0·0063	160	4·38
50	0·013	170	6·41
60	0·026	180	9·23
70	0·050	190	13·07
80	0·093	200	18·25
90	0·165	210	25·12
100	0·285	220	34·90
110	0·478		

RAMSAY und YOUNG[3]) haben nach ihrer oben (pag. 710) angegeben Methode die Dampfspannungen des Quecksilbers bei 220°, 280°, 448° bestim und aus den Resultaten

t	P (mm Hg)
220·15	34·40
280·20	157·15
447	2896·9

die Constanten der REGNAULT'schen Formel

$$log\, P = a + b\alpha^{t-100}$$

berechnet zu

$$a = 4·493745 \quad \Big| \quad log\, \alpha = 1·9980029$$
$$b = -\,3·890276$$

Daraus berechnen sie folgende Tabelle für die tiefen Temperaturen, die gut mit den Zahlen von HERTZ stimmt.

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
40	0·008	90	0·160	140	1·763
50	0·015	100	0·270	160	4·013
60	0·029	110	0·445	180	8·535
70	0·052	120	0·719	200	17·015
80	0·092	130	0·137	220	31·957

[1]) HAGEN, WIED. Ann. 16, pag. 610. 1882.
[2]) HERTZ, WIED. Ann. 17, pag. 193. 1882.
[3]) RAMSAY u. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 37. 1881.

4) Innerhalb der gewöhnlichen Schwankungen des Barometerdruckes berechnete YOUNG (l. c.) von 680 *mm* bis 800 *mm* folgende Siedetemperaturen

t	*P*	*t*	*P*	*t*	*P*
350	672·5	354	722·7	358	775·9
351	684·8	355	735·7	359	789·7
352	697·3	356	749·0	360	803·7
353	709·9	357	762·3		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XXI. Sauerstoff.

a) Dampfspannungen. Für Sauerstoff liegen Messungen vor von

WROBLEWSKI[1]) zwischen —145 und —125°,
OLSZEWSKI[2]) zwischen —211·5 und —146·8 und zwischen —130 und —118°,
ESTREICHER[3]) zwischen —211 und —182°.

Die Resultate sind folgende

WROBLEWSKI	
t C° (Thermoelement)	*P* (Atm.)
—145·2	17·20
—140·46	23·28
—135·1	29·46
—130·1	34·86
—125·2	41·15

ESTREICHER	
t C° (Wasserstoff-thermometer)	*P* (*mm* Hg)
—211·2	7·5
—209·5	11·5
—208·6	14·5
—204·8	31·8
—201·1	61·8
—198·7	91·8
—195·9	141·8
—194·0	179·1
—190·5	279·1
—195·8	479·1
—193·1	629·1
—182·56	743·8

OLSZEWSKI	
t C° (Wasserstoff-thermometer)	*P*
—	4 *mm* Hg (noch flüssig)
—211·5°	9 *mm* Hg
—181·4	1·00 Atm.
—175·4	2·16 „
—166·1	4·25 „
—159·9	6·23 „
—155·6	8·23 „
—151·6	10·24 „
—148·6	12·3 „
—146·8	13·7 „
—130·8	32·6 „
—129·0	34·4 „
—128·0	36·3 „
—126·8	38·1 „
—125·6	40·4 „
—124·0	43·0 „
—122·6	45·5 „
—121·6	46·7 „
—120·7	47·6 „
—119·5	49·7 „
—118·8 (krit. Temp.)	50·8 „ (krit. Druck)

b) Dichte gesättigter Dämpfe. Diese wurde von WROBLEWSKI (l. c.) bestimmt zu

[1]) WROBLEWSKI, WIED. Ann. 25, pag. 371. 1885.
[2]) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 351. 1885.
[3]) ESTREICHER, Phil. mag. (5) 40, pag. 459. 1893.

t (C°)	δ
—200·9	1·24
—108·0	0·6

von OLSZEWSKI (l. c) zu δ = 1·110 bis 1·137 bei t = —181·4°.

XXII. Schwefel.

a) Dampfspannung. 1) REGNAULT[1]) stellte mit Schwefel Versuche nach der dynamischen Methode an bei Drucken über 250 *mm*, unterhalb dieses Druckes machte er nur einige Versuche nach der statischen Methode. Die Resultate lassen sich darstellen durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-387}$$

wo P im *mm* Hg, t in C° am Luftthermometer gemessen ist. Die Constanten haben folgende Werthe

$$a = 5{\cdot}1545031 \quad \log \alpha = 0{\cdot}9986684-10$$
$$b = -2{\cdot}7445700$$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t Luft-thermometer	P *mm* Hg	t Luft-thermometer	P *mm* Hg	t Luft-thermometer	P *mm* Hg
390	272·31	460	912·74	520	2133·30
400	328·98	470	1063·17	530	2421·97
410	395·20	480	1232·70	540	2739·21
420	472·11	490	1422·88	550	3086·56
430	560·98	500	1635·32	560	3465·33
440	663·11	510	1871·57	570	3877·08
450	779·89				

2) BARUS[2]) fand folgende, etwas abweichende, Dampfspannungen

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
295	40·1	370	207·0	427	547·3
316	65·5	399	375·7	428	553·6
336	112·5	420	483·0	446	758·4

Sie lassen sich durch die Formel

$$\log P = 19{\cdot}776 - \frac{4458}{T} - 3{\cdot}868 \log T$$

darstellen.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XXIII. Schwefelkohlenstoff.

a) Dampfspannung. Hierüber liegen 3 ausführliche Messungsreihen vor, von

[1]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 526.

[2]) BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

REGNAULT	zwischen den Temperaturen	— 20°	und + 150°
SAJOTSCHEWSKI	„ „ „	+ 140°	„ + 271·8 (krit. Temp.)
BATTELLI	„ „ „	— 30	„ + 273·05 „

Ausserdem sind in kleinen Intervallen noch Zahlen von WÜLLNER und ROTRIAN vorhanden.

1) REGNAULT[1]) behandelte den CS_2 so, dass er ihn eine lange Zeit über ılverisirtem Chlorcalcium stehen liess und dann im Wasserbad destillirte. Er ıchte 5 Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$log\, P = a + b\alpha^{t+20} + c\beta^{t+20}$$

rstellte, worin P der Druck in *mm* Hg, t die am Luftthermometer gemessene ːmperatur ist. Die Constanten haben folgende Werthe

$a = 5{\cdot}4011662$	$log\, \alpha = 9{\cdot}9977623-10$
$b = -3{\cdot}4405663$	$log\, \beta = 9{\cdot}9911997-10$
$c = -0{\cdot}2857386$	

2) SAJOTSCHEWSKI[2]) bestimmte die Dampfspannungen von CS_2 nach der ıg. 710 angegebenen Methode bis zur kritischen Temperatur. Ueber die Darellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

3) BATTELLI[3]) hat aus dem Studium der Isothermen des Schwefelkohlenstoffs ıch die Drucke des gesättigten Dampfes bis zu hohen Temperaturen abgeleitet. l Schwefelkohlenstoff wurde mit Natronlauge lange geschüttelt, wiederholt mit Vasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Dann wurde er mit Quecklber mehrere Stunden lang geschüttelt und darauf 24 Stunden in Berührung nit fein gepulvertem Sublimat gebracht. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, nit 2 § reinen Olivenöls gemischt und im Vacuum destillirt. Um die Luft zu ːntfernen, wurde sie nachher noch öfter im Vacuum zum Sieden gebracht. Die Dampfspannungen wurden nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel

$$log\, P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

largestellt, die sich jedoch nicht mit denselben Constanten für die ganze Reihe der Versuche geeignet zeigte. Für die Versuche zwischen — 30 und 171° hatten lie Constanten die Werthe

$a = 5{\cdot}0720062$	$log\, \beta = 9{\cdot}9971662-10$
$b = -2{\cdot}962430$	$log\, \gamma = 9{\cdot}9086244-10$
$c = -0{\cdot}00102909$	

Für die Versuche von 171° bis zur kritischen Temperatur hatten sie die Verthe:

$a = 5{\cdot}2468107$	$log\, \beta = 9{\cdot}997001215-10$
$b = -3{\cdot}2022418$	$log\, \gamma = 9{\cdot}993006452-10$
$c = -6{\cdot}631122$	

4) WÜLLNER und GROTRIAN[4]) benutzten Schwefelkohlenstoff, der nicht weiter ereinigt war.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

---

[1]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 394.

[2]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

[3]) BATTELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) 41, pag. 1. 1890; (2) 42, pag. 1. 1891; hysik. Revue 1, pag. 641. 1892.

[4]) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 556. 1880.

	Regnault	Battelli	Sajotschewski	Wüllner und Grobian	
t	P (mm)	P (mm Hg	P (Atm.)	t	P (mm Hg)
—30	—	7·97	—	—	—
—20	47·30	42·41	—	—	—
—10	79·44	79·68	—	—	—
0	127·90	128·39	—	—	—
10	196·46	198·01	—	—	—
20	298·03	296·48	—	20·44	303·85
30	434·62	432·76	—	34·92	522·78
40	617·53	616·75	—	40·21	627·85
50	857·07	859·49	—	50·63	879·66
60	1164·51	1172·9	—	59·94	1169·59
70	1552·09	1569·6	—	70·09	1563·72
80	2032·53	2062·1	—	85·01	2321·66
90	2619·08	2662·8	—		
100	3325·15	3383·4	—		
110	4164·06	4234·4	—		
120	5148·79	5225·0	—		
130	6291·60	6362·6	—		
140	7603·96	7651·6	10·30		
150	9095·94	9094·9	12·58		
160	—	10693·2	15·05		
170	—	12448·8	17·90		
180	—	17095·1	21·09		
190	—	20317·5	24·80		
200	—	23813·3	28·83		
210	—	27555·4	33·14		
220	—	31518·9	38·15		
230	—	35675·0	43·52		
240	—	39993·7	49·75		
250	—	44444·6	56·30		
260	—	48997·2	64·42		
270	—	53622·0	72·95		
		55380=72·868 Atm. bei 273·05 = krit. Punkt	74·7 bei 271·8 = krit. Punkt		

b) Specifisches Volumen s und Dampfdichte l der gesättigten Dämpfe. 1) Wüllner und Grotrian (oben No. 4) haben nach der oben pag. 723 angeführten Methode das specifische Volumen des gesättigten Dampfes von CS_2 bestimmt. Sie erhielten folgende Werthe

t	s (spec. Vol.) ccm pro Gramm	Dampfdichte l (Luft = 1)	t	s (spec. Vol.) ccm pro Gramm	Dampfdichte l (Luft = 1)
45·38	340·8	2·714	70·10	172·1	2·749
52·17	281·0	2·706	75·55	150·2	2·768
59·94	224·6	2·740	85·03	119·6	2·788
66·99	180·0	2·758			

2) Battelli (o. No. 3) hat aus der Untersuchung der Isothermen des Schwefelkohlenstoffdampfes auch die specifische Volumina abgeleitet und aus ihnen die Dampfdichten l bezogen auf Luft berechnet. Dieselben sind in folgender Tabelle enthalten.

t in C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr* Dampf	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1	t in C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr* Dampf	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1
−29·34	20482·3	2·6205	171·52	23·892	3·1218
−23·41	6831·2	2·6399	183·40	17·106	3·3223
−14·01	3256·3	2·6429	193·05	13·681	3·4975
− 3·06	1959·8	2·648[illegible]	209·32	10·094	3·8057
+ 8·26	1251·3	2·6539	217·35	8·601	4·0354
16·37	912·02	2·6590	229·46	7·040	4·3468
22·44	733·04	2·67925	262·8	3·891	5·9092
57·08	246·05	2·6984	271·6	3·110	6·9420
78·82	137·21	2·76205	273·0	2·718	7·8280
99·24	85·683	2·7992	273·05 = krit. Temp.	2·651 = krit. Volumen	—
130·48	46·162	2·9206			
159·10	28·704	3·0759			

XXIV. Schwefelwasserstoff.

a) Dampfspannungen. Ueber diese liegen Messungen vor von:

Faraday	zwischen	− 70°	und	+ 11·11,
Regnault	„	− 25°	„	+ 70,
Olszewski	„	− 63·5°	„	+ 100.

1) Faraday[1]) hat Schwefelwasserstoff zuerst verflüssigt und die Dampfspannungen gemessen. Seine Zahlen wurden von Regnault auf *mm* Hg und C° umgerechnet.

2) Regnault[2]) stellte H_2S dar durch Erhitzen von Schwefelantimon mit Salzsäure. Er machte damit 2 Beobachtungsreihen, die er durch die Formel darstellte:

$$\log P = a + b\alpha^{t+28} + c\beta^{t+28},$$

worin P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt sind und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5·5881602$ | $\log \alpha = 9·9966926 - 10$
$b = -2·0718690$ | $\log \beta = 9·9579740 - 10.$
$c = +0·0145224$

3) Olszewski[3]) hat die Dampfspannungen von Schwefelwasserstoff bis zur kritischen Temperatur untersucht.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende

Faraday		Regnault		Olszewski	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (Atm.)
−70	830·6	−25	3749·33	−63·5	1
−58·88	1143·0	−20	4438·45	0	10·25
−50·00	1524·0	−10	6084·57	18·2	16·95
−40·00	2179·3	0	8206·29	50	35·56
−31·18	3009·9	+10	10896·32	52	37·17
−26·66	3505·2	20	14131·51	100 = krit. Temp.	88·7 = krit. Druck
−18·88	4495·8	30	18035·35		
+ 3·33	7132·3	40	22582·36		
+11·11	11125·2	50	27814·77		
		60	33740.16		
		70	40853·25		
		Bei $t = -78·2°$ war $P = 741·42$ *mm*			

[1]) Faraday, Phil. Trans. 1845, pag. 155.
[2]) Regnault, Rél. des exp. II, pag. 61.
[3]) Olszewski, Bull. Ac. Cracovie Febr. 1890, pag. 57; Beibl. 14, pag. 896.

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe *s*.

Vacat.

XXV. Schweflige Säure.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Spannkräfte der schwefligen Säure liegen vor von:

Faraday	zwischen den Temperaturen	— 10°	und	+ 37·77°	
Regnault	„ „ „	— 30°	„	+ 65°	
Sajotschewski	„ „ „	+ 50°	„	+ 155·4°	(krit. Temp.)
Pictet	„ „ „	— 30°	„	+ 50°	
Blümcke	„ „ „	— 19·5°	„	+ 98·2°.	

1) Faraday[1]) hat die schweflige Säure zuerst verflüssigt und dabei ihre Dampfspannungen gemessen, die von Regnault auf *mm* Hg und Celsiusgrade umgerechnet wurden.

2) Regnault[2]) benutzte zu seinen Versuchen schweflige Säure, die zur Befreiung von Schwefligsäurehydrat mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und neuerlich destillirt wurde. Er stellte 3 Reihen von Beobachtungen an, nach der statischen und dynamischen Methode. Bei der dynamischen Methode ergaben sich für die tiefen Temperaturen Werthe, die nicht gut mit den nach der statischen Methode erhaltenen übereinstimmten. Die Resultate sind durch die Formel dargestellt:

$$\log P = a + b\alpha^{t+28} + c\beta^{t+28},$$

worin P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt sind. Die Constanten haben folgende Werthe:

$a = 5{\cdot}6663790$	$\log \alpha = 9{\cdot}9972989 - 10$
$b = -\,3{\cdot}0146890$	$\log \beta = 9{\cdot}98729002 - 10.$
$c = -\,0{\cdot}1465400$	

3) Sajotschewski[3]) bestimmte die Dampfspannungen der schwefligen Säure bis zur kritischen Temperatur. Ueber die Darstellung und Reinigung der Substanz ist nichts in den Beiblättern enthalten. Die Methode ist pag. 710 angegeben.

4) Pictet[4]), der Kältemaschinen mit schwefliger Säure und deren Mischungen mit Kohlensäure betrieb, giebt eine Beobachtungsreihe über die Dampfspannungen.

5) Blümcke[5]) stellte sich schweflige Säure aus Kupfer und concentrirter Schwefelsäure selbst her.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

Faraday		Regnault		Sajotschewski		Pictet		Blümcke	
t	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (Atm.)	*t*	*P* (Atm.)	*t*	*P* (Atm.)
−10	762·0	−30	287·47	50	8·43	−30	0·36	−19·5	0·60
0	1165·9	−20	179·46	60	11·09	−20	0·61	−11·5	0·95
8·88	1569·7	−10	762·49	70	14·31	−10	1·00	0	1·51
17·76	2103·1	0	1165·06	80	18·09	0	1·51	35·0	5·45
23·05	2499·4	+10	1719·55	90	22·47	+10	2·35	46·7	7·55
32·22	3314·7	20	2462·05	100	27·82	20	3·30	65·0	12·83
37·77	3931·9	30	3431·80	110	33·95	30	4·60	77·5	17·12
		40	4670·23	120	41·56	40	6·20	98·2	26·96
		50	6220·01	130	49·87	50	8·30		
		60	8123·80	140	60·00				
		65	9221·40	150	71·45				
				155·4 = krit. Temp.	78·9 = krit. Druck				

1) Faraday, Phil. Trans. 1845. pag. 155.
2) Regnault, Rél. des. exp. II, pag. 581.
3) Sajotschewski, Beibl. 3, pag. 141. 1879.
4) Pictet, Nouvelles machines frigorifiques, Genève 1885.
5) Blümcke, Wied. Ann. 34, pag. 18. 1888.

b) Dichte der gesättigten Dämpfe. Diese ist von CAILLETET und [M]ATHIAS[1]) nach ihrer oben pag. 723 angegebenen Methode bestimmt worden. [D]ie Dichte δ ist bezogen auf Wasser.

t	δ	t	δ	t	δ
7·3	0·00624	78·7	0·0464	135·0	0·1888
16·5	0·00858	91·0	0·0626	144·0	0·2496
24·7	0·0112	100·6	0·0786	154·9	0·4017
37·5	0·0169	623·0	0·1340	156·0 = krit. Temp.	0·52 = krit. Dichte
45·4	0·0218	130·0	0·1607		
58·2	0·0310				

G. BAUER fand (l. c.) δ = 0·00286 bei Atmosphärendruck (t = ca. —10°).

XXVI. Selenwasserstoff.

a) Dampspannungen. OLSZEWSKI[2]) hat die Dampfspannungen von Selen[wa]sserstoff bis zur kritischen Temperatur untersucht und folgende Werthe [ge]funden.

t (C°)	P (Atm.)
—41	1
0	6·6
18	8·6
52	21·5
100	47·1
137 = krit. Temp.	91·0 = krit. Druck

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe s.
Vacat.

XXVII. Siliciumwasserstoff.

OGIER[3]) hat mittelst des CAILLETET'schen Apparates Siliciumwasserstoff [(]reinen) verflüssigt und giebt folgende zusammengehörige Temperaturen und Dampfspannungen an, die aber (die letzteren) wohl mit grosser Vorsicht auf[zu]nehmen sind.

t C°	P (Atm.)
—11°	50
— 5°	70
— 1°	100

Bei 0° ist die Substanz noch bei 150 und 200 Atm. nicht condensirt. Also [m]uss der kritische Punkt zwischen 0 und — 1° liegen.

XXVIII. Stickoxyd.

a) Dampfspannungen. OLSZEWSKI[4]) hat das Stickoxyd dargestellt, in[de]m er Eisensulfat mit verdünnter Schwefelsäure erhitzte. Seine Resultate sind [fo]lgende:

1) CAILLETET und MATHIAS, Compt. rend. 104, pag. 1563. 1887.
2) OLSZEWSKI, Bull. Ac. Krakau, Febr. 1890, pag. 57. 1890; Beibl. 14, pag. 896.
3) OGIER, Compt. rend. 88, pag. 236. 1879.
4) OLSZEWSKI, Compt. rend. 100, pag. 942. 1885; s. CAILLETET ebenda, pag. 943.

t Wasserstoff-thermometer	*P*	*t* Wasserstoff-thermometer	*P*
—176·5	fest 18 *mm* Hg	—110·0	31·6 Atm.
—167·0	fest 138 *mm* Hg (Erstarrungspunkt)	—105·0	41·0 „
		—100·9	49·9 „
—153·6	1 Atm.	— 97·5	57·8 „
—138·0	5·4 „	— 93·5	71·2 „
—129·0	10·6 „	(krit. Temp.	(krit. Druck)
—119·0	20·0 „		

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe.
Vacat.

XXIX. Stickoxydul.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Dampfspannungen des flüssigen Stickoxyduls liegen vor von:

Faraday	zwischen den Temperaturen			— 17°	und	+ 1
Regnault	„	„	„	— 25°	„	+ 40
Cailletet	„	„	„	— 92°	„	— 34
Janssen	„	„	„		„	

1) Faraday[1]) hat Stickoxydul zuerst verflüssigt und seine Dampfspannungen gemessen. Seine Zahlen sind von Regnault[2]) auf Celsiusgrade und *mm* Hg umgerechnet worden.

2) Regnault[3]) stellte Stickoxydul durch Zersetzung von salpetersaurem Ammoniak her und reinigte und trocknete es, indem er es durch eine Kalilösung und durch Chlorcalcium gehen liess. Er machte 2 Reihen von Versuchen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+26}$$

darstellte, worin P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = \quad 9{\cdot}2420206$	$\log \alpha = 9{\cdot}9991451 - 10.$
$b = -\ 5{\cdot}0562070$	

3) Caileltet[4]) verflüssigte Stickoxydul in seinem Apparat bei verschiedenen Temperaturen und bestimmte die Verflüssigungsdrucke. Dieselben scheinen nicht sehr zuverlässig zu sein.

4) Janssen[5]) hat mit dem Andrews'schen Apparat die Isothermen von Stickoxydul untersucht. Seine Resultate sind mir aber nicht zugänglich.

Die Resultate dieser Messungen sind folgende:

---

1) Faraday, Phil. Trans. 1845, pag. 155.
2) Regnault, Rél. des exp. II, pag. 646.
3) Regnault, Rél. des exp. II, pag. 626.
4) Cailletet, Arch. de Genève 66, pag. 16. 1814.
5) Janssen, Inaugural-Dissert. Leyden 1877; Beibl. 2, pag. 136. 1878.

Faraday		Regnault		Cailletet	
	P (*mm* Hg)	*t*	P (*mm* Hg)	*t*	P (Atm.)
2	762	—25	15694·88	—92	1
3	1044	—20	17586·58	—90	1·10
5	1549	—10	22008·05	—80	1·90
2	2370	0	27420·97	—70	3·15
3	3581	10	34019·09	—60	5·05
7	5911	20	42027·88	—50	7·63
)	6637	30	51708·55	—40	11·02
5	9174	40	63359·78	—34	13·19
5	13487	Bei —87·90° ist der Druck 760 *mm*.			
2	17442				
3	22022				
1	23698				
5	25451				

ichte der gesättigten Dämpfe. Cailletet und Mathias[1]) fanden er oben (pag. 723) angegebenen Methode für die Dichte δ des n Dampfes von Stickoxydul folgende Werthe bezogen auf Wasser von nheit.

	δ	*t*	δ	*t*	δ
	0·0378	— 4·0	0·0722	+23·4	0·1690
	0·0461	+ 4·0	0·0909	+28·0	0·2023
	0·0566	+13·5	0·1215	+33·9	0·2650

st $\delta = 9{\cdot}5099 - 9{\cdot}00361\, t - 0{\cdot}0714 \sqrt{36{\cdot}4° - t}$.

XXX. Stickstoff.

ampfspannungen. Für Stickstoff liegen Messungen vor von Wro- ınd von Olszewki.

blewski[2]) maass die Dampfspannungen zwischen — 158·4 und — 146·3°, :ewski[3]) nur bei sehr geringem Druck.

Resultate sind folgende:

Wroblewski		Olszewski	
t	P (Atm.)	*t*	P (*mm* Hg)
—158·42	14·82	—225	4
—154·95	18·38	—214	60
—151·85	23·48	—194·4	760
—146·35	32·08		

ichte gesättigter Dämpfe. Diese wurde von Olszewski (l. c.) bei Atmosphärendruck) zu 0·859 bis 0·905 bestimmt.

—

illetet und Mathias, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1881.
oblewski, Wied. Ann. 25, pag. 371. 1885.
szewski, Wied. Ann. 31, pag. 74. 1887.

XXXI. Wasser.

a) Dampfspannungen. Für Wasser liegen 5 ausführliche Messungsreihen vor von:

Regnault	zwischen den Temp.	— 20	und	+230		
Magnus	„ „ „	— 5	„	+115		
Cailletet u. Colardeau	„ „ „	+100	„	365	(krit. Temp.)	
Battelli	„ „ „	— 10	„	364·3	„	
Ramsay und Young	„ „ „	+120	„	+270	„	

1) Regnault[1]) stellte die Gesammtheit seiner Beobachtungen durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau},$$

worin P in mm Hg ausgedrückt ist, die Temperaturen sich auf den Luftthermometer beziehen und die Constanten die Werthe haben:

$$a = 6{\cdot}2640348 \qquad \log\beta = 9{\cdot}994049292 - 10$$
$$\log(-b) = 0{\cdot}1397743 \qquad \log\gamma = 9{\cdot}998343862 - 10.$$
$$\log(-c) = 0{\cdot}6924351$$
$$\tau = t^0 + 20$$

Ausserdem stellte er die Beobachtungen auch durch die Formel von Roche dar:

$$P = A\alpha^{\frac{\tau}{1+m\tau}},$$

worin in denselben Einheiten die Constanten die Werthe haben:

$$\log A = 9{\cdot}9590414 - 10$$
$$\log \alpha = 0{\cdot}03833818$$
$$m = 0{\cdot}004788221.$$

Diese zweite Formel stellt aber die Beobachtungen viel weniger gut dar, als die erste[2])

2) Magnus[3]) stellte die Beobachtungen, die mit denen von Regnault im gemeinschaftlichen Intervall ausgezeichnet stimmten, auch durch die Formel von Roche dar, der er die Form gab:

$$P = B \cdot 10^{\frac{nt}{p+t}}.$$

Darin haben in den obigen Einheiten die Constanten die Werthe:

$$B = 4{\cdot}525$$
$$n = 7{\cdot}4475$$
$$p = 234{\cdot}69.$$

3) Cailletet und Colardeau[4]) haben die Dampfspannungen des Wassers bis zum kritischen Punkt untersucht, indem sie das Wasser in ein Stahlrohr brachten und auf verschiedene Temperaturen erhitzten. Der Druck wurde mit

---

[1]) Regnault, Rél. des. Exp. I, pag. 465

[2]) Moritz, Bull. de l'Ac. de St. Petersburg 13, pag. 43. 1869 hat die Regnault'schen Formeln revidirt und andere Constanten gefunden.

[3]) Magnus, Pogg. Ann. 61, pag. 223. 1844.

[4]) Cailletet und Colardeau, Journ. de phys. (2) 10, pag. 333. 1891; Physik. Revue 1, pag. 14. 1892.

nem Wasserstoffmanometer gemessen. Es wurde das Volumen, welches die lüssigkeit und ihr Dampf einnehmen, constant erhalten. Bei verschiedenen anewendeten Flüssigkeitsmengen fielen die Dampfdruckcurven bis zum kritischen unkt immer übereinstimmend aus. Oberhalb desselben gingen sie auseinander . o. pag. 660). Die Beobachtungen liessen sich nach der BERTRAND'schen ormel

$$P = G\frac{T^a}{(T + 127)^b}$$

arstellen, in welcher, wenn die Drucke in Atmosphären ausgedrückt sind, die onstanten die Werthe haben

$$a = 57·074 \qquad b = 59·572 \qquad log\, G = 14.00527.$$

Sie liessen sich aber auch ebenso gut darstellen, wenn man aus der CLAUSIUShen Zustandsgleichung

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{aT^{-n} - b}{(v + \beta)^2}$$

ie Werthe von P, s, σ nach der oben pag. 736 entwickelten Methode entimmt. Die hier auftretenden Constanten a, b, n haben folgende Werthe:

$$a = 4033·869 \qquad b = 0·8320 \qquad n = 1·1918.$$

4) BATTELLI[1]) hat die Dampfspannungen des Wassers aus der Messung der sothermen des Wasserdampfes bestimmt. Seine Versuche erstrecken sich bis ur kritischen Temperatur. Der Apparat, in dem der Wasserdampf sich befand, estand aus Stahl, da Glas bei hohen Temperaturen aufgelöst wird. Das von lem Dampf in dem Stahlmessrohr eingenommene Volumen wurde dadurch geessen, dass die in das Stahlrohr eingedrungene Quecksilbermenge — natürlich nter Berücksichtigung der Compression und thermischen Dilatation — bestimmt erden konnte. Das Wasser wurde sorgfältig gereinigt und destillirt — in der älte. Die Drucke des gesättigten Dampfes wurden durch die BIOT-REGNAULTche Formel dargestellt, welche aber in den verschiedenen Temperaturintervallen erschiedene Constanten bekommen musste. Es waren nämlich in der Formel

$$log\, P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

ie Constanten

I. Zwischen —10° und 100°	II. Zwischen 100° und 200°	III. Zwischen 250° und 364°
$a = 4·7325067$	$a = 6·2998803$	$a = 6·3210426$
$b = 0·0137486$	$b = -2·190434$	$b = -2·248200$
$c = -4·101985$	$c = -5·015341$	$c = -5·025107$
$log\,\beta = 0·00701402$	$log\,\beta = 9·9852446 - 10$	$log\,\beta = 9·98640132 - 10$
$log\,\gamma = 9·996704881 - 10$	$log\,\gamma = 9·99824205 - 10$	$log\,\gamma = 9·99824089 - 10$

Die nach diesen Formeln berechneten Dampfspannungen sind in der folgenn Tabelle eingetragen. Sie stimmen gut mit denen von REGNAULT und MAGNUS. i hohen Temperaturen stimmen sie auch ziemlich gut mit denen von CAILLETET d COLARDEAU.

5) RAMSAY und YOUNG[2]) benutzten Röhren von grünem, nicht angreifbarem as und maassen die Drucke mit einem Luftmanometer.

Der Verlauf der Dampfspannungen ist in folgender Tabelle gegeben:

---

[1]) BATTELLI, Mem. dell' Accad. di Torino (2) 41, pag. 33. 1891; (2) 43, pag. 1. 1892.
[2]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1892 A., pag. 107.

t (C°) (Luftthermometer)	Regnault	Magnus	Battelli	Ramsay u. Young	Cailletet und Colardeau
	P (*mm* Hg)	P (*mm* Hg)	P (*mm* Hg)	P (*mm* Hg)	P (Atm.)
—30	0·39	—	—	—	—
—20	0·91	0·916	—	—	—
—10	2·08	2·10	2·08	—	—
0	4·60	4·52	4·41	—	—
10	9·16	9·13	8·84	—	—
20	17·39	17·40	16·87	—	—
30	31·55	31·60	30·75	—	—
40	54·91	54·97	53·76	—	—
50	91·98	91·96	90·45	—	—
60	148·79	148·58	143·50	—	—
70	233·09	232·61	230·84	—	—
80	354·64	353·93	352·37	—	—
90	525·45	524·77	523·74	—	—
100	760·00	760·00	760·00	—	1·0
110	1073·00	1077·26	1082·93	—	—
120	1483·00	—	1503·44	1484	—
125	—	—	—	—	2·3
130	2013·00	—	2042·66	2019	—
140	2682·00	—	2724·98	2694	—
150	3532·00	—	3578·36	3568	4·7
160	4580·00	—	4633·91	4652	—
170	5842·00	—	5918·65	5987	—
175	—	—	—	—	8·6
180	7366·00	—	7494·51	7487	—
190	9204·00	—	9378·61	9403	—
200	11360·00	—	11625·00	11625	15·1
210	13895·00	—	14275·60	14240	—
220	16823·00	—	17979·44	17363	—
225	—	—	—	—	25·2
230	20160·00	—	20774·64	20936	—
240	—	—	25166·84	25019	—
250	—	—	29951·49	29734	39·5
260	—	—	35760·99	35059	—
270	—	—	43368·23	41101	—
275	—	—	—	—	89·3
280	—	—	50596·70	—	—
290	—	—	58665·76	—	—
300	—	—	67620·03	—	86·2
310	—	—	77500·71	—	—
320	—	—	88343·09	—	—
325	—	—	—	—	121·1
330	—	—	100219·08	—	—
340	—	—	113828·12	—	—
350	—	—	126923·91	—	167·3
360	—	—	141865·00	—	—
365	—	—	—	—	200·5
			14799= 194·61 Atm. bei 364·3 = krit. Punkt		

b) Specifisches Volumen s und Dampfdichte der gesättigten ämpfe. Messungen in grösserem Intervall liegen vor von FAIRBAIRN und TATE nach ihrer oben pag. 722 angegebenen Methode, ferner von BATTELLI ach der Isothermenmethode und von RAMSAY und YOUNG (oben No. 5). Im leineren Intervall sind Messungen von WÜLLNER und GROTRIAN und BAUER anestellt worden, ein Einzelwerth bei 0° rührt von DIETERICI her.

1) FAIRBAIRN und TATE[1]) haben ihre Resultate dargestellt durch die Formel

$$s = 0\cdot02562 + \frac{17098}{P + 246\cdot67}.$$

Darin sind die Drucke P nicht in Atmosphären, sondern in *kgr* pro m^2 erechnet und s wird in m^3 pro 1 Kilo ausgedrückt. In der folgenden Tabelle ind die specifischen Volumina s in *ccm* pro 1 *gr* angegeben.

t C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	t C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	t C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*
58·20	8280	86·83	2620	128·41	649
68·51	5330	92·65	2150	139·21	497
77·49	3720	117·16	943	144·74	450

2) BATTELLI (ob. No. 4) hat aus den von ihm bestimmten Isothermen des asserdampfs auch die specifischen Volumina s des gesättigten Wasserdampfs ı *ccm* pro 1 *gr* Substanz), hergeleitet und in folgender Tabelle niedergelegt. ıgleich sind darin die Dichten des gesättigten Wasserdampfs (bezogen auf Luft ı Einheit) gegeben.

t C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1	t C°	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l bez. auf Luft = 1
14·91	80311·4	0·62732	144·21	457·232	0·64205
21·05	55746·4	0·62858	182·90	187·622	0·65680
27·15	39534·2	0·62978	202·21	125·372	0·67052
57·01	8738·90	0·62980	231·41	72·415	0·70564
78·52	3632·41	0·63016	364·3 = krit. Temp.	4·812 = krit. Vol.	—
99·60	1690·46	0·63383			
130·32	661·543	0·63757			

3) WÜLLNER und GROTRIAN[2]) haben die specifischen Volumina von Wasserımpf (in *ccm* pro 1 *gr*) nach der o. pag. 723 angegebenen Methode bestimmt ıd folgende Resultate erhalten, die mit denen von FAIRBAIRN und TATE und ATTELLI gut übereinstimmen.

t	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l Luft = 1	t	spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l Luft = 1
80·10	3400·5	0·6325	110·39	1207·0	0·6437
90·36	2385·0	0·6389	119·50	885·0	0·6594
99·84	1666·0	0·6481	134·58	580·3	0·6605

4) RAMSAY und YOUNG (ob. No. 5) fanden folgende Werthe für s in *ccm* pro *gr* und für die Dampfdichte λ des gesättigten Dampfes (bezogen auf $H = 1$).

[1]) FAIRBAIRN und TATE, Phil. Trans. 150, pag. 185. 1860.
[2]) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 544. 1880.

t	Spec. Vol. *s* in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte λ Wasserstoff = 1
230	73·06	10·22
240	61·28	10·40
250	51·43	10·63
260	42·19	10·94
270	36·15	11·36

5) G. BAUER[1]) fand nach der oben (pag. 725) angegebenen Methode, indem er einmal in München (Barometerstand $B_0 = c \cdot 710$ *mm*), dann auf dem Wendelstein ($B_0 = c \cdot 620$ *mm*), endlich auf dem Sonnblick ($B_0 = c \cdot 520$ *mm*) experimentirte, folgende zusammengehörige Werthe von P und l (Dampfdichte gesättigten Wasserdampfs bezogen auf Luft).

P (*mm*)	*l*	*P* (*mm*)	*l*	*P* (*mm*)	*l*
500	0·630	620	0·640	740	0·649
540	0·633	660	0·643	760	0·650
580	0·637	700	0·646		

Die zu diesen Drucken P gehörigen Temperaturen sind aus den obigen Tabellen zu entnehmen.

6) DIETERICI[2]) bestimmte mit dem Eiscalorimeter, indem er aus der Verdampfungswärme auf die Menge der verdampften Flüssigkeit schloss, für die Temperatur 0° das specifische Volumen $s = 204680$.

XXXII. Wismuth.

a) Dampfspannungen. BARUS[3]) fand folgende Dampfspannungen (resp. Siedepunkte)

t	*P* (*mm* Hg)
1199	32
1611	86
1260	97

Die Zahlen waren sehr unregelmässig. Sie liessen sich durch die Formel darstellen:

$$log\, P = 21{\cdot}51 - \frac{12862}{T} - 3{\cdot}868\, log\, T.$$

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

XXXIII. Zink.

a) Dampfspannungen. BARUS[3]) fand folgende Dampfspannungen:

t	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)
684	28	758	99	884	477
699	35	802	166	900	557
710	42	838	264	914	653
736	62	863	368	933	767

[1]) BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

[2]) DIETERICI, WIED. Ann. 38, pag. 1. 1889.

[3]) BARUS, Phil. mag. (5) 29, pag. 141. 1890.

iessen sich durch die Formel

$$log\, P = 20{\cdot}98 - \frac{8619}{T} - 3{\cdot}868\, log\, T$$

ichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

XXXIV. Zinnchlorid.

ampfspannungen. S. YOUNG[1]) hat die Dampfspannungen von $SnCl_4$ r statischen Methode gemessen, wobei er den Apparat speciell dafür ı musste, da $SnCl_4$ das Quecksilber bei niederen Temperaturen unr macht. Es ist darüber die Arbeit selbst einzusehen. Das Zinnchlorid in bezogen, dann wiederholter fractionirter Destillation mit Beseitigung ıchtigkeit unterworfen, bis es constant siedete, nämlich bei 114·1° bei Die Dampfspannungen wurden nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel

$$log\, P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

lt, in welcher P in *mm* Hg ausgedrückt ist, und die Constanten folgende aben

$a = 1{\cdot}19484$ | $log\,\beta = 0{\cdot}00026212$
$log\, b = 0{\cdot}6824293$ | $log\,\gamma = 9{\cdot}99631718 - 10.$
$log\,(-c) = 0{\cdot}4546821$

Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
3·08	110	672·7	230	8509
5·88	120	891·4	240	9915
10·72	130	1162·0	250	11488
18·72	140	1491·0	260	13242
31·42	150	1888·0	270	15190
50·88	160	2359	280	17351
79·68	170	2914	290	19742
121·1	180	3561	300	22382
178·8	190	4309	310	25294
257·5	200	5168	318·7	28080
362·2	210	6147	= krit. Temp.	= krit. Druck
498·5	220	7257		

pecifisches Volumen gesättigter Dämpfe. S. YOUNG[2]) hat ı seiner oben (pag. 724) angegebenen neuen Methode die specifischen gesättigten Dampfes von $SnCl_4$ bis 280° gemessen und folgende erhalten:

t C°	s in *ccm* pro 1 *gr* Substanz	t C°	s in *ccm* pro 1 *gr* Substanz	t C°	s in *ccm* pro 1 *gr* Substanz
100	173·5	170	32·5	230	10·93
110	131·0	180	26·6	240	9·23
120	100·6	190	22·0	250	7·81
130	78·4	200	18·35	560	6·59
140	61·9	210	15·38	270	5·52
150	49·9	220	12·94	280	4·63
160	39·9				

UNG, Trans. Chem. Soc. 49, pag. 911. 1891.
UNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 935. 1891.

B. Alkohole.

XXXV. Methylalkohol.

a) Dampfspannungen. Für Methylalkohol liegen ausführliche Messungen vor von

REGNAULT	zwischen	— 20	und	+ 140°
RAMSAY und YOUNG	„	— 30	„	+ 250°
NADEJDINE	„	+ 80	„	+ 233°.

Ferner noch in kleinem Intervall Messungen von LANDOLT, KONOWALOW, und DITTMAR und FAWSITT, RICHARDSON und C. G. SCHMIDT.

Das Wesentliche über ihr Material und die Darstellung der Resultate ist folgendes:

1) REGNAULT[1]) stellte Methylalkohol aus reinem krystallisirten Oxalsäuremethyläther her, den er mit Wasser kochte. Der entwickelte Methylalkohol enthielt viel Wasser, das er durch mehrfache Rectifikation über kaustischem Kalk entfernte. Er stellte 3 Reihen von Beobachtungen an, die der Formel genügten

$$\log P = a + b\alpha^{t+14} + c\beta^{t+14}$$

worin P in *mm* Hg, t in C° des Luftthermometers gegeben ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5{\cdot}9051569$	$\log\alpha = 9{\cdot}9977329 - 10$
$b = -4{\cdot}5376050$	$\log\beta = 9{\cdot}9891933 - 10$
$c = -0{\cdot}3666842$	

2) RAMSAY und YOUNG[2]) haben eine eingehende Untersuchung des Methylalkohols vorgenommen. Die Reindarstellung desselben bewirkten sie auf folgende Weise. Fein krystallisirtes Methyloxalat wurde mit Ammoniak destillirt, dann rectificirt und über ungelöschtem Kalk destillirt. Das Destillat wurde nochmals von Bariumoxyd fortdestillirt und blieb dann mehrere Wochen über Kupfersulfatanhydrid. Dann wurde es sechs Mal über Natrium destillirt und endlich fractionirter Destillation unterworfen, von der die Parthie mit dem Siedep. 64·7° bei 760 *mm* genommen wurde. Während der ganzen Destillation stieg der Siedepunkt um nicht mehr als 0·05°.

Die Dampfspannungen wurden durch die Formel dargestellt

$$\log P = a + b\alpha^{t} + c\beta^{t},$$

worin P in *mm* Hg, t in C° (Luftthermometer) angegeben sind und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 22{\cdot}307096$	$\log\alpha = 9{\cdot}99988416 - 10$
$\log(-b) = 1{\cdot}2649587$	$\log\beta = 9{\cdot}99599796 - 10$
$\log(-c) = 0{\cdot}3855770$	

Die erhaltenen Zahlen sind grösser als die von REGNAULT, was die Verfasser darauf schieben, dass REGNAULT's Methylalkohol nicht so getrocknet wäre, wie der ihrige.

---

1) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 456.

2) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 178 A., pag. 313. 1887.

3) NADEJDINE[1]) hat mit dem Apparat von SAJOTSCHEWSKI (s. o. pag. 710) : Dampfspannungen des Methylalkohols, über dessen Darstellung und :inigung in der Notiz nichts angegeben ist, bis zur kritischen Temperatur tersucht.

4) LANDOLT[2]) hat Methylalkohol aus oxalsaurem Methyl durch Zersetzung it Kalilauge dargestellt und durch Aetzkalk sorgfältig getrocknet. Siedep. 66·0 ? = 753 *mm*). Die Resultate wurden nach der Formel

$$log\, P = a + b\beta^{\tau}$$

ırgestellt, worin

$a = 5{\cdot}8472828$	$log\,\beta = 9{\cdot}9974838-10$
$b = -3{\cdot}9687610$	$\tau = t - 15.$

t. Die Resultate stimmen schlecht mit denen von REGNAULT.

5) KONOWALOW[3]) stellte reinen Methylalkohol durch Ueberführen des käufchen in Oxalsäureester, Verseifen mit Kalilauge und Abdestilliren her. Das ›estillat wurde durch Aetzkali entwässert und über Kalk zweimal destillirt. Die eobachtungen geschahen nach der statischen Methode.

6) DITTMAR und FAWSITT[4]) haben Methylalkohol auf das sorgfältigste nach er WÖHLER'schen Methode gereinigt und die Dampfspannungen desselben ge›essen, die sie durch die Formel

$$log\, P = 1{\cdot}4731 + 0{\cdot}02649\, t - 0{\cdot}00000742\, t^2$$

larstellten.

7) RICHARDSON[5]) hat mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Methylılkohol untersucht, der acetonfrei bezogen war, dann 24 Stunden über Kalk tand, destillirt wurde, dann mit Natrium in kleinen Stücken behandelt und ›ochmals destillirt wurde. Siedep. 65·8° bei 760 *mm*.

8) C. G. SCHMIDT[6]) hat 2 Präparate von Methylalkohol untersucht. Das eine war acetonfrei bezogen, stand mehrere Wochen über gebranntem Kalk und wurde über wasserfreiem Kalk fractionirt destillirt. Das andere wurde aus oxalsaurem Methyl durch Zersetzung mit Kalilauge dargestellt, ebenfalls durch Aetzkalk entwässert und fractionirt destillirt. Das letztere gab Resultate, die durch die Formel

$$log\, P = a + b\alpha^{t+10}$$

$$a = 5{\cdot}12728, \quad b = -3{\cdot}4362, \quad log\,\alpha = 9{\cdot}9967596 - 10$$

dargestellt wurden. Die Resultate stimmen gut mit REGNAULT, schlecht mit LANDOLT, RAMSAY und YOUNG.

Die Resultate dieser Beobachter sind, wo es möglich ist, von 10° zu 10° im Folgenden zusammengestellt.

---

1) NADEJDINE, Journ. russ. phys. Ges. 14, pag. 157, 536. 1882; 15, pag. 25. 1883; Beibl. 7, pag. 678. 1883.
2) LANDOLT, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 149. 1868.
3) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34. 1881.
4) DITTMAR und FAWSITT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, pag. 509. 1886—87.
5) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.
6) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 630. 1891.

Temperatur t	Regnault P (*mm* Hg)	Ramsay u. Young P (*mm* Hg)	Nadejdine P (Atm.)
—30	2·67	—	—
—20	6·27	—	—
—10	13·47	15·5	—
0	26·82	29·6	—
+10	50·13	54·7	—
20	88·67	96·0	—
30	199·99	160·0	—
40	243·51	260·5	—
50	381·68	406·0	—
60	579·93	625·0	—
70	857·10	—	—
80	1238·47	1341	1·9
90	1741·67	1897	2·6
100	2405·15	2621	3·5
110	3259·60	3561	4·7
120	4341·77	4751	6·3
130	5691·30	6242	8·3
140	7337·10	8071	10·6
150	9361·35	10336	13·4
160	—	13027	17·2
170	—	16292	21·2
180	—	20089	26·2
190	—	24615	32·5
200	—	29787	39·6
210	—	35770	47·7
220	—	42573	56·1
230	—	50454	66·2
240	—	59759	233° = krit. Temp. ϑ; π = 69·73 Atm. = krit. Druck

Die wenig ausgedehnten Beobachtungen von No. 4, 5, 6, 7, 8 er folgendes:

Landolt		Konowalow		Dittmar u. Fawsitt		Richardson		Scd
t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t
0	32·90	15·0	72·4	0	29·72	—10·1	15·05	10
10	37·46	29·3	153·4	10	53·77	+ 0·2	28·67	20
20	98·14	43·0	292·4	20	94·02	+12·2	58·49	30
30	161·75	53·9	470·3	30	158·9	+20·7	94·03	40
40	259·20	65·4	756·6	40	259·4	31·7	158·07	50
50	404·56			50	404·4	36·2	202·83	60
				60	624·3	46·6	332·37	70
						54·7	459·22	80
						66·45	754·9	90

b) Specifisches Volumen, Dichtigkeit und Dampfdichte de sättigten Dämpfe. Ramsay und Young[1]) haben für Methylalkohol

[1]) Ramsay und Young, Phil. Trans. 178 A. 1887, pag. 321.

Darstellung s. o. No. 2) das specifische Volumen s der gesättigten
e, die Dichte δ derselben (bezogen auf Wasser) und die Dampfdichte λ
:n auf H = 1) bestimmt. Sie sind in folgender Tabelle enthalten:

Spec. Vol. s *ccm* pro 1 *gr*	Dichtigkeit δ Wasser = 1	Dampfd. λ $H = 1$	t	Spec. Vol. s *ccm* pro 1 *gr*	Dichtigkeit δ Wasser = 1	Dampfd. λ $H = 1$
17808	0·0000562	16·10	140	82·25	0·01216	19·33
10004	0·0000996	16·15	150	64·00	0·01562	19·93
5899	0·0001695	16·23	160	50·16	0·01904	20·64
3608	0·0002772	16·30	170	39·59	0·02826	21·45
2276	0·0004394	16·41	180	31·40	0·03186	22·40
1484	0·0006739	16·52	190	24·94	0·04010	23·57
993·8	0·001006	16·66	200	19·70	0·05075	25·13
682·7	0·001465	16·85	210	15·33	0·06521	27·46
479·8	0·002084	17·06	220	11·58	0·08635	31·09
344·0	0·002907	17·31	230	8·42	0·1187	36·80
251·0	0·003984	17·61	234	7·24	0·1381	40·30
186·0	0·005376	17·97	238	5·95	0·1681	46·25
140·0	0·007142	18·36	239	5·33	0·1878	50·80
106·6	0·009378	18·81				

XXXVI. Aethylalkohol.

Dampfspannungen. Für Aethylalkohol liegen ausführliche Messungen
on

REGNAULT	zwischen	— 20°	und	+ 155°
RAMSAY u. YOUNG	„	0°	„	243·6 (krit. Temp.)
BATTELLI	„	— 15°	„	241·4 (krit. Temp.)
SAJOTSCHEWSKI	„	+ 160°	„	234·3 (krit. Temp.).

erner noch in kleinen Intervallen Messungen von KONOWALOW, RICHARDSON
:. G. SCHMIDT.

as Wesentliche über Material und Darstellung der Beobachtungen ist
des:

) REGNAULT[1]) behandelte den Alkohol folgendermaassen. Er nahm den
:n Alkohol, den er im Handel finden konnte, liess ihn 48 Stunden über
isirtem Kalk stehen und destillirte ihn dann im Wasserbade. Dann liess
n die letzten Spuren Wasser zu entfernen, den Alkohol 24 Stunden lang
Luftzutritt über frisch geschmolzenem und pulverisirtem Aetzkali stehen
lestillirte ihn dann noch einmal. Die Dichtigkeit des Alkohols war

bei 0° 0·8067
„ 10·71° 0·7980

lit diesem Alkohol machte er 7 Reihen von Beobachtungen und stellte
die wenig von einander abwichen, durch eine Curve dar und berechnete
nach der Formel

$$log\, P = a + b\alpha^{t+20} + c\beta^{t+20},$$

' der Druck in *mm* Hg ist, t die Temperatur nach dem Luftthermometer
α, β, b, c Constanten sind. Das Glied $c\beta^{t+20}$ trägt nur bei Temperaturen
ıalb 0° etwas zu dem Werth von P bei. Die Constanten sind:

$a = 5·4562028$	$log\, \alpha = 9·9970857 - 10$
$b = - 4·9809960$	$log\, \beta = 9·9409485 - 10$
$c = + 0·0485397$	

) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 349.

2) RAMSAY und YOUNG[1]) haben eine Studie über die thermischen Eigenschaften des Alkohols ausgeführt, bei der sie auch die Dampfspannungen bis nahe zur kritischen Temperatur gemessen haben. Ueber die Darstellung und Reinigung des Alkohols machen sie keine Angaben. Sie stellen ihre Resultate wie REGNAULT, durch die Formel dar

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

worin P in *mm* Hg, t in C° angeben sind, und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5{\cdot}0720301$	$\log \alpha = 0{\cdot}003377538$
$\log(-b) = 8{\cdot}6406131 - 10$	$\log \beta = 9{\cdot}99682424 - 10$
$\log c = 0{\cdot}6050854$	

Die Formel giebt bei + 230° eine Abweichung von + 230 *mm* gegen die direkten Beobachtungen, bei 220° eine solche von + 99·8, bei 150 und 160° solche von + 42·7 und + 43·9 *mm*. Die übrigen Abweichungen liegen unterhalb 20 *mm*. Da REGNAULT's Zahlen bis 150° ungefähr mit denen von RAMSAY und YOUNG stimmen, wird ihr Alkohol ebenso rein gewesen sein, wie der von REGNAULT. Die kritischen Bestimmungsstücke wurden durch Interpolation aus den Curven ermittelt, welche das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz für Alkohol darstellen. Sie ergaben für die kritische Temperatur $\vartheta = 243{\cdot}6$, für den kritischen Druck $\pi = 47700$ *mm*, für das kritische Volumen $\varphi = 3{\cdot}5$ *ccm* (d. h. 1 *gr* Alkoholdampf bei ϑ nimmt den Raum 3·5 *ccm* ein). Daher ist die kritische Dichte $\delta = 0{\cdot}22$.

3) BATTELLI[2]) hat für Alkoholdampf die Isothermen experimentell bestimmt und daraus die Werthe der Dampfspannungen entnommen, welche gut mit denen von REGNAULT und RAMSAY und YOUNG übereinstimmen. Die Reinigung des Alkohols geschah dadurch, dass zunächst bereits destillirter Alkohol drei Tage lang über pulverisirtem kaustischem Kalk stehen blieb, dann von neuem destillirt und endlich, um die letzten Spuren von Wasser zu entfernen, nochmals über Aetzkali destillirt wurde. Die Dampfspannungen liessen sich durch die REGNAULT-BIOT'sche Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

ausdrücken, in welcher, wenn P in *mm* Hg angegeben sind, die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5{\cdot}0751023$	$\log \beta = 0{\cdot}00336681$
$b = 0{\cdot}0435271$	$\log \gamma = 9{\cdot}99683015 - 10.$
$e = -4{\cdot}0217800$	

4) SAJOTSCHEWSKI[3]) beobachtete die Dampfspannungen des Alkohols bis zur kritischen Temperatur nach der pag. 710 angegebenen Methode.

5) KONOWALOW[4]) stellte reinen, wasserfreien Alkohol durch Destilliren des käuflichen absoluten über Kalk her und beobachtete nach der statischen Methode.

6) RICHARDSON[5]) untersuchte reinen Aethylalkohol, der von RAMSAY hergestellt war und der von den letzten Spuren Wasser durch Behandlung mit

---

[1]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 176, 1886, pag. 123.
[2]) BATTELLI, Memorie della Acc. di Torino (2) 44, pag. 1. 1893.
[3]) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
[4]) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34. 1881.
[5]) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 46, pag. 761. 1886.

llischem Natrium und neue Destillation befreit war. Siedep. 78·2° bei mm. Der benutzte Apparat war der von RAMSAY und YOUNG.

7) G. C. SCHMIDT[1]) hat reinen Aethylalkohol über Kalk stehen lassen und über Kalk fractionirt destillirt. In der Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-10}$$

waren $a = 5{\cdot}21782$, $b = -3{\cdot}8486$ $\log \alpha = 9{\cdot}996828 - 10$.

Die Resultate stimmen gut mit REGNAULT.

Die Resultate dieser Beobachter sind, soweit möglich, von 10° zu 10° im enden zusammengestellt:

t (C°)	P (mm)	P (mm)	P (mm)	P (Atm.)
	REGNAULT	RAMSAY u. YOUNG	BATTELLI	SAJOTSCHEWSKI
—20	3·34	—	—	—
—15	—	—	4·234	—
—10	6·47	—	6·153	—
0	12·70	12·24	12·498	—
+10	24·23	23·73	24·180	—
20	44·46	49·39	44·712	—
30	78·12	78·11	79·280	—
40	133·69	133·42	135·250	—
50	219·90	219·82	222·584	—
60	350·21	350·21	353·798	—
70	541·15	540·91	546·721	—
80	812·91	811·81	817·115	—
90	1189·30	1186·5	1196·409	—
100	1697·55	1692·3	1703·395	—
110	2367·64	2359·8	2373·484	—
120	3231·73	3223·0	3234·670	—
130	4323·00	4318·7	4330·719	—
140	5674·59	5686·6	5710·809	—
150	7318·46	7368·7	7392·517	—
155	8259·19	—	—	—
160	—	9409·9	9423·804	13·08
170	—	11858	11904·63	16·88
180	—	14764	14777·09	21·37
190	—	18185	18183·05	26·16
200	—	22182	22188·05	31·65
210	—	26825	26812·25	—
220	—	32196	32173·56	—
230	—	38389	38378·37	—
240	—	45519	45482·81	—
		243·6 = krit. Temp. π = krit. Druck = 47700 *mm*	241·4 = krit. Temp. π = krit. Druck = 47348 *mm*	

Die Resultate der Beobachtungen in dem kleinen Intervall von No. 5, 6, 7 folgende:

[1]) G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 633. 1891.

KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT	
t	P (*mm*)	t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
18·7	41·3	−3·3	10·23	10	23·4
35·5	106·3	+7·3	22·39	20	43·7
49·5	215·2	19·8	45·22	30	78·0
65·4	443·8	30·7	83·86	40	133·8
78·55	766·5	42·2	155·59	50	220·9
		50·05	226·99	60	382·1
		59·80	349·02	70	543·0
		68·80	513·76		
		73·8	642·98		

b) Specifisches Volumen s, Dichte δ und Dampfdichte λ (bez auf $H = 1$) resp. l (bezogen auf Luft $= 1$) der gesättigten Dä des Aethylalkohols. RAMSAY und YOUNG einerseits und BATTELLI andere die nach der Isothermenmethode gearbeitet haben, haben zugleich die specifi Volumina der Dämpfe aus den Beobachtungen entnommen.

RAMSAY und YOUNG) (oben No. 2) geben in folgender Tabelle die fischen Volumina s in *ccm* gro 1 *gr* Substanz, ferner die Dichtigkeit δ der D (bezogen auf Wasser), endlich die Dampfdichte λ bezogen auf $H = 1$.

t (C°)	Spec. Volumen s in *ccm* pro 1 *gr*	Dichtigkeit δ	Dampfdichte λ (H = 1)
110	{ 173	{ 0·00577	{ 29·5
	154	0·00650	32·8
120	{ 125	{ 0·00800	{ 29·5
	118	0·00856	32·1
130	{ 95·2	{ 0·0105	{ 29·5
	92·6	0·0108	31·4
140	{ 74·1	{ 0·0135	{ 29·5
	73·5	0·0136	30·7
150	58·8	0·0170	{ 29·45
			30·05
160	48·1	0·0208	{ 29·45
			29·6
170	39·5	0·0253	29·4
180	32·3	0·0310	29·7
190	24·8	0·0383	30·85
200	20·2	0·0495	33·1
210	15·4	0·0651	36·4
220	11·7	0·0854	40·75
230	8·81	0·1135	46·1
234	7·72	0·1296	50·15
238	6·53	0·1532	55·65
242	5·02	0·1990	67·8
242·5 (krit. T.)	4·62 = krit. Vol.	0·2164	74·25

Die doppelten Zahlen mit Klammern geben die Unsicherheitsgrenz betreffenden Bestimmungen an, die bei niederen Temperaturen gross ist.

BATTELLI (oben No. 3) giebt die specifischen Volumina und die dara rechnete Dampfdichten l (für Luft $= 1$).

t (C°)	Specifisches Volumen s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l für Luft = 1	t (C°)	Specifisches Volumen s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l für Luft = 1
—16·24	86278·5	1·60201	79·10	582·82	1·64830
—12·06	65874·2	1·60835	99·83	283·152	1·67437
— 8·54	51886·0	1·60465	134·86	100·900	1·75716
— 1·55	20852·6	1·60665	150·05	67·400	1·82416
5·40	21152·4	1·60499	178·41	84·351	1·91396
8·75	16806·3	1·61041	198·22	22·564	2·17976
16·22	10975·5	1·61190	215·64	14·910	2·42736
20·41	8589·8	1·61514	231·46	10·148	2·45610
24·33	6990·9	1·61792	239·52	7·791	3·20372
58·46	1316·4	1·63161	241·4 = krit. Tp.	4·38 = krit. Vol.	—

G. BAUER[1]) fand nach seiner oben (pag. 725) angegebenen Methode = 0·001490 für $P = 717$ *mm* (entsprechend der Temperatur von etwa 77°).

XXXVII. Propylalkohol.

a) Dampfspannungen. Für Propylalkohol liegt nur eine ausführliche essungsreihe von RAMSAY und YOUNG vor, welche von 0° bis 263·64 (krit. Temp.) :ht. Ausserdem haben im kleineren Intervall Beobachtungen angestellt: PIERRE ıd PUCHOT, NACCARI und PAGLIANI, KONOWALOW, RICHARDSON, C. G. SCHMIDT.

Das Wesentliche über das Material und die Darstellung der Beobachtungen t folgendes.

1) RAMSAY und YOUNG[2]) haben die Isothermen von Propylalkohol bestimmt ıd daraus die Drucke P des gesättigten Dampfes und die specifischen Volumina entnommen. Ihr Propylalkohol wurde folgendermaassen behandelt: Ein als :in bezogener Propylalkohol wurde mit Bariumoxyd und dann mit kleinen :ücken Natrium getrocknet. Er wurde dann mehrfach fractionirt destillirt, bis ine constant siedende Flüssigkeit resultirte. Der Siedepunkt verschiedener Quantäten war 97·45, 97·4, 97·4° bei 760 *mm*.

Die Dampfdrucke wurden nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel

$$log\, P = a + b\beta^{t-20} + c\gamma^{t-20}$$

argestellt, in welcher P in *mm* Hg ausgedrückt ist. Die Constanten haben ›lgende Werthe:

$$a = 4·479370 \qquad log\, \beta = 0·001641423$$
$$log\, b = 9·3915059-10 \qquad log\, \gamma = 9·99657025-10$$
$$log\,(-c) = 0·5509601$$

2) PIERRE und PUCHOT[3]) haben sich mit der Reinigung des Propylalkohols anz besonders befasst. Ihre Methode der Reinigung ist l. c. nachzusehen. ›er benutzte Propylalkohol hatte seinen Siedepunkt bei 98° ($B_0 = 760$ *mm*.)

3) NACCARI und PAGLIANI[4]) haben den primären Propylalkohol, über dessen 'arstellung und Reinigung l. c. keine Angabe vorliegt, auf seine Dampf-›annungen untersucht und dieselbe durch die Formel dargestellt

$$log\, P = a + b\alpha^{t},$$

[1]) G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

[2]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 180, pag. 137. 1889.

[3]) PIERRE und PUCHOT, Ann. chim. phys. (4) 22, pag. 277. 1871.

[4]) NACCARI und PAGLIANI, Nuov. Cim. (3) 9, pag. 28. 1881; Beibl. 6, pag. 87.

worin P in *mm* Hg, t in C° angegeben ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$$a = 5{\cdot}160074 \qquad \log \alpha = 9{\cdot}9968615 - 10$$
$$\log(-b) = 0{\cdot}6606584$$

4) KONOWALOW[1]) trocknete käuflichen Propylalkohol (von KAHLBAUM) mit frisch gebranntem Kalk und destillirte ihn fractionirt. Die benutzte Portion hatte den Siedep. 97° ($B_0 = 749{\cdot}2$). Ob der Propylalkohol absolut rein war, vermag KONOWALOW nicht zu garantiren.

5) RICHARDSON[2]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG normalen Propylalkohol, der als rein bezogen war, mit metallischem Natrium behandelt und fractionirt destillirt wurde. Siedep. 97·2° bei 746·4 *mm*.

6) G. C. SCHMIDT[3]) hat käuflich reinen Propylalkohol entwässert und in der Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-21}$$

die Constanten bestimmt zu

$$a = 5{\cdot}008373, \quad b = -3{\cdot}5934, \quad \log \alpha = 9{\cdot}9967 - 10.$$

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10° zu 10° ist folgender:

RAMSAY u. YOUNG					
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
0	3·49	100	835·85	200	12809
10	7·79	110	1198·2	210	15549
20	14·78	120	1677·0	220	18667
30	28·13	130	2295·9	230	22230
40	51·12	140	3080·3	240	26263
50	89·00	150	9057·1	250	30807
60	148·97	160	5253·4	260	35908
70	240·44	170	6697·8	263·64 = krit. T.	38130 = krit. Dr.
80	375·31	180	8418·8		
90	568·11	190	10445		

PIERRE u. PUCHOT		NACCARI u. PIAGLIANI		KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
0	10	59·73	113·7	11·5	8·1	1·7	4·59	10	7·7
10	15	67·95	227·2	21·8	17·2	10·8	7·84	20	15·5
20	24	71·36	266·1	30·6	29·9	20·7	15·46	30	29·5
30	41	81·22	412·0	39·1	48·3	30·6	29·04	40	53·5
40	66	90·54	603·0	49·2	85·3	43·7	61·67	50	92·9
50	104	100·87	897·0	59·4	143·25	48·7	83·53	60	155·1
60	160			70·4	245·8	59·7	143·0	70	249·3
70	244			80·5	384·1	68·7	220·74	80	387·1
80	361			89·6	561·7	79·2	358·75	90	582·1
90	525			98·6	794·9	90·2	566·20	100	849·4
98	760					97·2	745·45		

[1]) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 41. 1881.

[2]) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 761. 1886.

[3]) G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 635. 1891.

b) **Specifisches Volumen** *s* **und Dampfdichte** λ **(bezogen auf** $I = 1$**) der gesättigten Dämpfe des Propylalkohols.** RAMSAY und YOUNG oben No. 1) haben die specifischen Volumina von Propylalkohol bis zur kritichen Temperatur nach der Isothermenmethode bestimmt. Ihre Resultate sind m folgenden angegeben. Es bedeutet *s* das Volumen in *ccm* von 1 *gr* gettigtem Dampf und die Dampfdichte λ bezogen auf $H = 1$ ($H_2 = 2$).

t	Spec. Vol. *s* in *ccm* pro *gr*	Dampfdichte λ bez. auf $H_2 = 2$	*t*	Spec. Vol. *s* in *ccm* pro *gr*	Dampfdichte λ bez. auf $H_2 = 2$
80	958·0	30·50	190	35·40	38·9
90	643·0	30·90	220	28·30	40·5
100	443·0	31·30	230	22·65	42·7
110	312·0	31·80	200	18·00	45·6
120	225·0	32·40	210	14·21	49·5
130	165·0	33·00	240	11·06	54·9
140	124·0	33·70	250	8·56	62·1
150	93·9	34·50	260	6·20	74·4
160	72·2	35·45	263·64 =	—	—
170	56·4	36·45	krit. Temp.		
180	44·50	37·6			

XXXVIII. Isobutylalkohol.

a) **Dampfspannungen.** Ausführliche Messungen über die Dampfspannungen es Isobutylalkohols bis zur kritischen Temperatur liegen nicht vor. In kleinen ntervallen haben Untersuchungen angestellt: PIERRE und PUCHOT, NACCARI und AGLIANI, KONOWALOW, RICHARDSON, SCHMIDT.

1) PIERRE und PUCHOT[1]) haben den Isobutylalkohol, wie sie annehmen, anz rein dargestellt (s. darüber die Originalabh.) Der Siedepunkt war 105° $B_0 = 760$ *mm*).

2) NACCARI und PAGLIANI[2]) haben für Isobutylalkohol, über dessen Darellung und Reinigung l. c. nichts angegeben ist, die Dampfspannungen durch ie Formel dargestellt

$$\log P = a + b\alpha^t,$$

orin *P* in *mm* Hg, *t* in C° angegeben ist und die Constanten die Werthe haben

$$a = 5{\cdot}037817 \qquad \log \alpha = 9{\cdot}9967946 - 10$$
$$\log(-b) = 0{\cdot}6771178$$

3) KONOWALOW[3]) trocknete käuflichen reinen Isobutylalkohol über Kalk und estillirte wiederholt fractionirt.

4) RICHARDSON[4]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG sobutylalkohol, der rein bezogen, mit metallischem Natrium behandelt und ractionirt destillirt wurde. Siedep. 107·7° bei 755 *mm*.

5) G. C. SCHMIDT[5]) hat käuflichen Isobutylalkohol über Kalk getrocknet und ractionirt. Die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-10}$$

ieferte die Constanten

$$a = 5{\cdot}18715, \quad b = -3{\cdot}682, \quad \log \alpha = 9{\cdot}996977 - 10.$$

[1]) PIERRE und PUCHOT, Ann, chim. phys. (4) 22, pag. 307. 1871.
[2]) NACCARI und PAGLIANI, N. Cim. (3) 9, pag. 27. 1881; Beibl. 6, pag. 87.
[3]) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 34. 1881.
[4]) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 762. 1886.
[5]) G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 638. 1891.

Die von diesen Beobachtern erhaltenen Resultate sind folgende:

PIERRE u. PUCHOT		NACCARI u. PAGLIANI		KONOWALOW	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (mm Hg)
0°	8	70·72	164·1	14·75	8·8
10	11	79·28	245·1	30·85	17·7
20	16	90·54	398·4	50·45	55·5
30	24	100·6	596·5	60·4	94·1
40	38	110·5	860·8	70·7	160·05
50	64	118·1	940·1	80·0	246·0
60	104			91·0	395·2
70	166			99·9	570·3
80	254			107	741·8
90	377				
100	556				
108	760				

RICHARDSON		SCHMIDT	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
25·3	11·212	10	4·5
35·4	21·426	20	9·0
42·0	33·123	30	17·4
50·8	55·666	40	32·0
58·8	85·86	50	56·6
68·8	134·110	60	96·3
78·7	229·45	70	158·1
87·8	347·467	80	250·9
96·8	517·363	90	386·7
107·7	755·114	100	578·4

b) Specifisches Volumen und Dampfdichte der gesättigten Dämpfe.
Vacat.

XXXIX. Isoamylalkohol.

a) Dampfspannungen. Messungen über die Dampfspannungen des Isoamylalkohols liegen nur in kleinem Intervall vor von GRASSI, RICHARDSON und G. C. SCHMIDT.

1) GRASSI[1]) hat die Dampfspannung des Amylalkohols bestimmt (zwischen welchen Temperaturen und mit welcher Reinheit der Substanz ist in dem Referat in dem Beibl. nicht angegeben) und fand in der REGNAULT'schen Formel

$$log\, P = a + b\alpha^t$$

folgende Werthe

$a = 5·11065$ | $log\, \alpha = 9·9971135 - 10$
$log\,(-b) = 0·726816$

Der Siedepunkt war bei 131·14°.

2) RICHARDSON[2]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Isoamylalkohol, der von RAMSAY hergestellt war, fractionirt destillirt und mit metallischem Natrium behandelt wurde. Siedep. 130·1 bei 760 *mm*.

---

[1]) GRASSI, Rend. Acc. di Napoli 26. 1887.

[2]) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 764. 1886.

3) G. C. SCHMIDT[1]) hat käuflichen Isoamylalkohol entwässert und fractionirt destillirt. Die Formel

$$log\, P = a + b\alpha^{t-631}$$

gab die Constanten

$$a = 4{\cdot}83392, \quad b = -3{\cdot}5835, \quad log\, \alpha = 9{\cdot}9967297-10.$$

Der Verlauf der Dampfspannungen war bei RICHARDSON und SCHMIDT folgender

RICHARDSON				SCHMIDT			
t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)
35·8	6·896	99·30	220·60	10	0·98	90	152·2
46·5	14·0	108·8	334·42	20	2·2	100	236·7
58·3	29·34	114·3	417·7	30	4·7	110	357·3
67·8	48·12	123·6	591·75	40	9·3	120	522·9
78·05	85·66	128·55	681·46	50	17·8	130	744·1
89·55	145·5			60	32·4	140	1033·2
				70	56·4	150	1400·2
				80	94·4	160	1856·1

b) Specifisches Volumen und Dampfdichte der gesättigte Dämpfe: vacat.

C. Aether und Ester.

XL. Methyläther.

a) Dampfspannung. REGNAULT[2]) stellte den Methyläther her, indem er ein Gemisch von 1 Thl. Methylalkohol und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure erhitzte. Das Gas ging erst durch eine schwache Kalilösung, dann durch eine Röhre mit Bimsteinstücken, die mit concentrirter Kalilösung benetzt waren, endlich durch eine Röhre mit festem Aetzkali. Trotzdem war der Methyläther nach REGNAULT's eigenen Beobachtungen nicht ganz rein.

Die Beobachtungen lassen sich durch die Formel darstellen

$$log\, P = a + b\alpha^{t-20},$$

wo P in *mm* Hg, t in C° am Quecksilberthermometer gemessen ist. Die Constanten haben folgende Werthe

$$a = 5{\cdot}2032543 \qquad log\, \alpha = 9{\cdot}9965861-10$$
$$b = -2{\cdot}2577857$$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender

t Quecksilberthermometer	P *mm* Hg	t Quecksilberthermometer	P *mm* Hg
−30	576·54	+10	2628·97
−20	888·00	20	3586·01
−10	1306·63	30	4777·99
+ 0	1879·02		

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe: vacat.

[1]) G. C. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 8, pag. 641. 1891.

[2]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 591.

XLI. Aethyläther.

a) Dampfspannungen. Ueber die Dampfspannungen des Aethyläthers liegen vier ausführliche Messungsreihen vor, nämlich von

REGNAULT zwischen den Temperaturen —20 und +120.
RAMSAY und YOUNG zwischen den Temperaturen —20 und +193.
BATTELLI zwischen den Temperaturen —30 und +197 (krit. Temp.)
SAJOTSCHEWSKI zwischen den Temperaturen 100 und +190 (krit. Temp.)

Ferner liegen noch in kleinem Intervall Messungen von WÜLLNER vor.

Ueber das Material und die Darstellung der Beobachtungen gilt folgendes.

1) REGNAULT[1]) behandelte den Aether folgendermaassen. Möglichst reiner, aus sehr reinem Alkohol hergestellter Aether wurde mehrfach mit einer concentrirten Lösung von Aetzkali in Wasser geschüttelt, dann im Wasserbad destillirt. Nachdem er dann 24 Stunden lang über pulverisirtem Chlorcalcium gestanden hatte, wurde er von neuem destillirt und so mehrere Male getrocknet und destillirt. Trotz dieser Behandlung zeigte der Aether eine von selbst stattfinden- Veränderung, welche sich auch in den Dampfspannungen aussprach. Mit diesem Aether machte REGNAULT fünf Reihen von Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+20} + c\beta^{t+20},$$

wo P der Druck in mm Hg, t die Temperatur an dem Luftthermometer ist. Die Constanten haben folgende Werthe

$a = 5{\cdot}0286298$	$\log \alpha = 0{\cdot}0145775$
$b = +\ 0{\cdot}0002284$	$\log \beta = 9{\cdot}9968777 - 10$
$c = -\ 3{\cdot}1906390$	

2) RAMSAY und YOUNG[2]) haben die Dampfspannungen des Aethers nach der Isothermenmethode bestimmt. Sie stellten reinen Aether auf folgende Weise her. Absoluter Alkohol wurde durch Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise in Aether verwandelt. Das Destillat wurde zuerst mit Aetznatron geschüttelt, um die schweflige Säure zu ensfernen, und dann noch einmal destillirt. Dann blieb es über Chlorcalcium stehen, um einen grossen Theil des Alkohols zu entfernen, und wurde noch einmal destillirt. Dann wurde es mit Wasser oft geschüttelt, um die letzten Spuren Alkohol zu entfernen, mit Chlorcalcium getrocknet und wieder destillirt. Das Destillat wurde mit metallischem Natrium zusammengebracht, bis kein Gas mehr entwickelt wurde. Dann wurde es vom Natrium weg destillirt und mit frischem Natrium einige Monate stehen gelassen. Nach nochmaliger Destillation siedete es constant bei 34·72° und 763·1 mm.

Mit diesem Aether erhielten sie Resultate, die sie durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t} + c\beta^{t}$$

darstellten. Darin ist P in mm Hg, t in C° ausgedrückt und die Constanten haben folgende Werthe

$a = 5{\cdot}9834771$	$\log \alpha = 9{\cdot}99827459 - 10$
$\log(-b) = 0{\cdot}5240258$	$\log \beta = 9{\cdot}99130336 - 10$
$\log(-c) = 9{\cdot}5733238 - 10$	

---

[1]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 375.

[2]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1887, pag. 57.

Die Werthe von RAMSAY und YOUNG weichen erheblich von denen REGNAULT's ab. Die Verfasser führen aus, dass REGNAULT's Aether nicht frei von Alkohol gewesen sei.

3) BATTELLI[1]) bestimmte das Verhalten des Aethers gegen das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz, indem er den Verlauf der Isothermen direkt bestimmte. Diese Resultate sind in dem Aufsatz »Ungesättigte Dämpfe« angeführt. Aus ihnen lassen sich die Werthe von P direkt entnehmen, da es diejenigen sind, in welchen der Dampf gerade sich condensirt. Der Aether wurde so gereinigt, das ein Liter von ihm zunächst mit Chlorcalcium getrocknet und sorgfältig destillirt wurde und dann einen Monat hindurch über Natrium stehen blieb. Dann wurde er nochmals über frisch geschnittenem Natrium destillirt und zeigte den Siedepunkt 34·75° bei 741 *mm* Druck. Er blieb so im zugeschmolzenen Gefäss aufgehoben.

Die beobachteten Werthe liessen sich nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel darstellen

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

und ergaben folgende Werthe der Constante

$a = 5·981578$	$\log \alpha = 9·9982801-10$
$b = -3·337745$	$\log \beta = 9·9910451-10$
$c = -0·382502$	

Die Zahlen von BATTELLI liegen bei tiefen Temperaturen zwischen denen von REGNAULT und RAMSAY und YOUNG. Bei hohen Temperaturen stimmen sie besser mit denen von RAMSAY und YOUNG überein.

4) SAJOTSCHEWSKI[2]) hat die Dampfspannungen von Aether bis zur kritischen Temperatur bestimmt nach der pag. 710 angegebenen Methode. Ueber die Darstellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben. Seine Resultate und die von REGNAULT, die bis zu 90° gehen, hat er durch die Formel

$$P = ab^{\frac{t}{t+m}}$$

dargestellt, wo

$a = 0·01774$	$m = 261·9$
$b = 157181·5$	

ist.

5) WÜLLNER und GROTRIAN[3]) haben nur käuflichen Aether benutzt. Die von ihnen gefundenen Spannungen waren grösser als die von REGNAULT. Wegen der Unreinheit der Substanz sind sie im folgenden nicht angeführt. Sie sind nur zwischen 24° und 68·45° gemessen.

Der Verlauf der Dampfspannungen bei den angeführten Beobachtungen ist folgender:

---

1) BATTELLI, Mem. Acc. di Torino (2) 60. 1891; Ann. chim. phys. (6) 25, pag. 38. 1892; Phys. Revue I, pag. 264. 1892.

2) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

3) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 568. 1868.

t (Luftthermom.)	Regnault P *mm* Hg	Ramsay u. Young P (*mm* Hg)	Battelli P *mm* Hg
−30	—	—	32·58
−20	68·90	—	61·80
−10	114·72	112·3	109·39
0	184·39	184·9	186·87
+10	286·83	290·8	289·90
20	432·78	439·8	441·36
30	634·80	—	648·21
40	907·04	921·0	922·96
50	1264·83	1276	1279·47
60	1725·01	1734	1732·90
70	2304·90	2304	2299·52
80	3022·79	2974	2997·07
90	3898·26	3831	3843·96
100	4953·30	4855	4860·40
110	6114·63	6082	6066·70
120	7719·20	7513	7984·70
130	—	9155	9135·82
140	—	11051	11043·1
150	—	12262	13227·7
160	—	15778	15713·7
170	—	18671	18521·6
180	—	21755	21673·0
190	—	25513	25190·9
192	—	—	25712·0
193	—	26800 =	—
197	—	krit. Druck	27184·0 = krit. Druck

Sajotschewski

t (C°)	P (Atm.) beobacht.	P (Atm.) berechn.	t (C°)	P (Atm.) beobacht.	P (Atm.) berechn.
50		1·65	130	12·71	12·77
60		2·24	140	15·42	15·58
70		3·01	150	18·64	18·82
80		3·97	160	22·34	22·55
90		5·14	170	26·80	26·79
100	6·58	6·58	180	31·90	31·56
110	8·35	8·30	190 =	36·90=	36·92
120	10·40	10·38	(kr. Temp.)	(kr. Druck)	

b) Specifisches Volumen s, Dichtigkeit δ und Dampfdichte g sättigter Aetherdämpfe Ueber diese Grössen liegen ausführliche Messung vor von Ramsay und Young einerseits und von Battelli andererseits. kleineren Intervall sind auch einige Angaben für einen nicht wasserfreien Aetl von Wüllner und Grotrian und Bauer vorhanden.

Ramsay und Young haben für ihren Aether (über dessen Darstellung u *Reinigung* s. o. No. 2) folgende Werthe für das specifische Volumen s (in c

gr), die Dichte δ (bezogen auf Wasser) und die Dampfdichte λ (bezogen
$\,= 1$) gefunden.

spec. Vol. *s* in *ccm*	Dichtigkeit δ (Wasser = 1)	Dampf-dichte λ $H = 1$	*t*	spec. Vol. *s* in *ccm*	Dichtigkeit δ (Wasser = 1)	Dampf-dichte λ $H = 1$
1209·1	0·000827	37·95	110	42·57	0·02349	46·05
791·1	0·001264	38·10	120	34·09	0·02934	47·8
534·1	0·001870	38·5	130	27·49	0·03638	49·75
373·1	0·002679	38·9	140	22·28	0·04488	52·0
264·0	0·003731	39·4	150	18·01	0·05551	54·95
126·9	0·005079	39·95	160	14·47	0·06911	58·9
147·7	0·006771	40·5	170	11·45	0·08731	64·55
112·1	0·008920	41·75	180	8·815	0·1135	73·25
86·10	0·01155	42·35	190	6·172	0·1620	91·45
67·70	0·01477	43·4	193	4·970	0·2012	108·7
51·55	0·01867	44·55				

TTELLI (s. o. No. 3) hat aus den von ihm experimentell gefundenen Iso-
n das specifische Volumen des gesättigten Dampfes für Aether *s* (in *ccm*
gr) abgeleitet. Es schien, als ob das Volumen der Dämpfe im ersten
t der Sättigung etwas grösser ist, als wenn der Dampf vollständig con-
ist; doch ist der Unterschied unbedeutend. Im Folgenden sind die
chen Volumina *s* gesättigten Aetherdampfs in *ccm*, ferner die Dampfdichte
gen auf Luft angegeben.

t	spec. Vol. *s* in *ccm*	Dampfd. *l* bez. a. Luft	*t*	spec. Vol. *s* in *ccm*	Dampfd. *l* bez. a. Luft
—28·41	5564·361	2·5929	78·94	88·714	2·8720
—21·22	3711·432	2·5991	99·38	55·012	3·0198
—12·66	2292·415	2·6059	130·20	28·782	3·2910
— 5·34	1581.361	2·6095	158·20	15·817	3 8417
+ 2·92	1076·538	2·6189	176·40	12·266	3·4303
10·68	784·548	2·6226	183·25	8·745	4·9955
26·58	426·483	2·6591	192·25	5·874	6·7517
57·22	160·348	2·7522			
			197·0 = krit. Temp.	4·82 = krit. Vol.	

ÜLLNER und GROTRIAN[1]) (s. o. No. 5) haben nach der oben pag. 723 an-
nen Methode die specifischen Volumina von gesättigtem Aetherdampf (in
o 1 *gr*) bestimmt.

t	spec. Vol. *s* *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte *l* (Luft = 1)
32·53	358·1	2·574
42·42	253·1	2.622
53·25	185·3	2·631
68·45	121·0	2·715

UER[2]) fand bei $P = 713$ *mm* die Dichte $\delta = 0·002865$ (Wasser = 1).

1) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 544. 1880.
2) BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

XLII. Oxalsäuremethyläther.

REGNAULT[1]) reinigte seinen Oxalsäuremethyläther durch Destillation und Krystallisation. Trotzdem erhielt er sehr unregelmässige Resultate bei hohen Drucken, welche die Anwendung einer Interpolationsformel unsicher erscheinen lassen. Die erhaltenen Werthe sind folgende:

t (Quecksilber-thermometer)	*P* *mm* Hg	*t* (Quecksilber-thermometer)	*P* *mm* Hg
109·41°	117·26	164·30°	761·35
125·98°	222·67	188·92°	1589·81
136·45°	320·11	217·16°	2858·68
145·14°	423·37	228·95°	3875·95
155·70°	591·36	237·16°	4849·12

XLIII. bis LXX. Ester.

a) Dampfspannungen.

1) SCHUMANN[2]) hat eine ganze Anzahl Ester auf ihre Dampfspannungen untersucht. Die Ester wurden zunächst rein bezogen, auf ihre Neutralität geprüft, und zu denjenigen, welche eine saure Reaction ergaben, eine höchst concentrirte Auflösung von kohlensaurem Kali zugesetzt. Nachdem die saure Reaction verschwunden war, wurden alle Ester mit kohlensaurem Kali 2—3 Tage und nach neuem Filtriren mit entwässertem Kupfervitriol 8—14 Tage lang geschüttelt und immer wieder filtrirt, bis das Vitriol volkommen farblos blieb. Dann wurden sie 5—6 mal fractionirt destillirt. Die Messmethode war die statische.

2) Ferner haben NACCARI und PAGLIANI[3]) für einige Ester Messungen der Dampfspannungen vorgenommen. Doch ist über die Art der Reindarstellung ihrer Ester in den Beiblättern nichts angegeben.

b) Specifisches Volumen s und Dichtigkeit δ. Für einige Ester hat S. YOUNG[4]) die Dichtigkeit δ (bezogen) auf Wasser nach seiner oben (pag. 723) angegebenen Methode bestimmt. Es sind im Folgenden auch zum Vergleich die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit selbst unter dem Druck ihres gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur angegeben, die bekanntlich in der CLAPEYRON-schen Formel eine Rolle spielen.

XLIII. Methylformiat.

a) Dampfspannungsmessungen liegen nur vor von SCHUMANN (l. c.), der seine Zahlen durch die Formel

$$log\, P = a + b\beta^t$$

darstellte, in der die Constanten die Werthe haben

$$a = 4{\cdot}28076 \qquad b = -\,2{\cdot}9930, \qquad \beta = 0{\cdot}9932.$$

Der Siedepunkt seiner Substanz war 32·3° C. bei 760 *mm*.

---

1) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 483.
2) SCHUMANN, WIED. Ann. 12, pag. 40. 1881.
3) NACCARI und PAGLIANI, N. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881; Beibl. 6, pag. 87
4) S. YOUNG, Phil. mag. (5) 34, pag. 508. 1892.

t Quecksilber-thermometer	*P* (*mm* Hg)	*t* Quecksilber-thermometer	*P* (*mm* Hg)
—23·9	54	+ 18·4	437
—15·6	91	+ 25·7	592
— 6·5	143	+ 34·7	837
0·0	192	+ 45·6	1236
+ 8·9	289	+ 49·8	1414

b) Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit sind von S. Young (l. c.) bestimmt worden.

Temp. *t*	Dichtigk. δ_σ d. Flüssigk. (bez. auf Wasser)	Dichtigk. δ d. ges. Dampfes (bez. auf Wasser)	Temp. *t*	Dichtigk. δ_σ d. Flüssigk. (bez. auf Wasser)	Dichtigk. δ d. ges. Dampfes (bez. auf Wasser)
40	0·9447	0·0031	180	0·6521	0·0943
60	0·9133	0·0060	200	0·5658	0·1524
80	0·8803	0·0105	210	0·4857	0·2188
100	0·8452	0·0171	212	0·4549	0·2451
120	0·8070	0·0268	213	0·4328	0·2681
140	0·7638	0·0412	213·5	0·4157	0·2865
160	0·7136	0·0623	214 = krit. T.	—	0·3494 = krit. Dichtigk.(ber.)

XLIV. Aethylformiat.

a) Dampfspannungsmessungen liegen vor von

1) von Naccari und Pagliani (l. c.), die in der Formel

$$\log P = a + b\beta^t$$

die Constanten folgendermaassen bestimmte

$$a = 5·119465 \quad \log(-b) = 0·5129019 \quad \Big| \quad \log\beta = 9·9970019$$

2) von Schumann (l. c.), welcher fand, dass sich seine Beobachtungen durch diese dreiconstantige Formel nicht genügend darstellen lassen. (Siedepunkt des Esters 54·4 bei 760 *mm*).

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

Naccari u. Pagliani		Schumann			
t (C°)	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°)	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°)	*P* (*mm* Hg)
20·26	193·7	— 9·5	40	38·2	419
31·20	311·2	+ 1·2	81	49·4	638
40·87	459·9	+ 9·5	121	56·4	814
50·30	656·9	+20·9	206	65·0	1124
60·50	941·9	+29·6	291	73·0	1408

b) Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die der Flüssigkeit δ ist von S. Young (l. c.) bestimmt worden.

Temp. t	Dichtigk. δ_σ d. Flüssigk. (bez. auf Wasser)	Dichtigk. δ d. ges. Dampfes (bez. a. Wasser)	Temp. t	Dichtigk. δ_σ d. Flüssigk. (bez. auf Wasser)	Dichtigk. ges. Dan (bez. a. Wa
60	0·8689	0·0034	200	0·6067	0·086
80	0·8410	0·0061	220	0·5290	0·138
100	0·8112	0·0103	230	0·4635	0·189
120	0·7796	0·0166	233	0·4281	0·219
140	0·7448	0·0256	234	0·4117	0·235
160	0·7084	0·0388	235·3 = krit. T.	—	0·3232 =
180	0·6610	0·0575			Dichtigk.

XLV bis XLVII. Propylformiat, Isobutylformiat, Amylformiat.

a) Dampfspannungen. Für diese drei Ester liegen nur Messungen Dampfdrucke von SCHUMANN (l. c.) vor, die im Folgenden angegeben sind.

XLV. Propylformiat (Siedep. 81·0° bei 760 *mm*)

t Quecksilber-thermometer	P (*mm* Hg)	t Quecksilber-thermometer	P (*mm* Hg)
+ 9·0	98	+ 64·9	437
+20·0	61	+ 76·2	653
+29·2	101	+ 86·3	908
+37·8	148	+ 95·3	1192
+45·1	201	+101·1	1412
+56·7	312		

In der Formel

$$log\, P = a + b\beta^t$$

haben die Constanten die Werthe

$a = 4·36878, \quad b = -3·7890, \quad \beta = 0·9936.$

XLVI. Isobutylformiat (Siedep. 97·9° bei 760 *mm*).

t Quecksilber-thermometer	P (*mm* Hg)	t Quecksilber-thermometer	P (*mm* Hg)
+29·8	51	+ 87·2	548
+40·4	88	+ 96·3	733
+50·6	138	+105·8	958
+59·6	203	+115·1	1279
+68·5	286	+118·5	1396
+77·2	392		

Die Formel

$$log\, P = a + b\beta^t$$

stellt die Beobachtungen nicht genügend dar.

XLVII. Amylformiat (Siedepunkt 123·3 bei 760 *mm*).

t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)
+ 21·0	12	+ 98·7	350
+ 31·3	22	+ 108·2	382
+ 41·8	39	+ 118·8	664
+ 54.9	63	+ 128·7	885
+ 66·0	102	+ 136·9	1105
+ 77·6	160	+ 140·5	1209
+ 87·9	238		

?ormel

$$log\, P = a + b\beta^t$$

cht.

ampfdichte λ und specifisches Volumen *s*.
Vacat.

XLVIII. Methylacetat.

ampfspannungen. Auch für diesen Ester liegen nur von SCHUMANN gende Messungen vor:

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
— 9·5	27	+ 34·7	323
+ 0·0	57	+ 45·7	503
+ 8·8	95	+ 56·2	780
+ 18·9	159	+ 67·7	1088
+ 24·2	204	+ 75·4	1404

Formel

$$log\, P = a + b\beta^t$$

cht.

ichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit S. YOUNG (l. c.) gemessen.

ur	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ des ges. Dampfes (bez. auf Wasser)	Temperatur *t*	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ des ges. Dampfes (bez. auf Wasser)
	0·8801	0·0031	220	0·5281	0·1415
	0·8520	0·0056	230	0·4517	0·2080
	0·8222	0·0097	232	0·4226	0·2295
	0·7893	0·0158	233	0·3995	0·2520
	0·7533	0·0246	233·7 =	—	0·3255 =
	0·7133	0·0373	krit. Temp.		krit. Dichte
	0·6671	0·0568			(berechnet)
	0·6100	0·0866			

IL. Aethylacetat.

ampspannungen. Für diesen Ester liegen Messungen vor
on NACCARI und PAGLIANI (l. c.), die ihre Beobachtungen der Dampf-
;en durch die Formel darstellten

$$log\, P = a + b\alpha^t,$$

in *mm* Hg, *t* in C° angegeben ist und die Constanten folgende Werthe

$$a = 4{\cdot}4291497 \qquad log\, \alpha = 9{\cdot}9961346 - 10$$
$$log\,(-b) = 0{\cdot}4833484$$

'on SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedep. 77·1 bei 760 *mm* hatte, in derselben Formel die Constanten so bestimmte

$$a = 3{\cdot}9018 \qquad \beta = 0{\cdot}9929$$
$$b = -\,3{\cdot}4906$$

Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

NACCARI und PAGLIANI		SCHUMANN	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
36·63	172·3	+ 13·0	53
45·40	249·6	22·0	81
55·53	373·6	33·3	139
65·22	531·4	42·1	202
76·85	783·0	52·9	318
		60·3	422
		70·3	605
		80·2	849
		89·2	1117
		97·0	1403

Die Dichtigkeit δ der gesättigten Dämpfe und die Dichtigkeit δ_0 Flüssigkeit ist von S. YOUNG (l. c.) gemessen worden.

Temperatur t	Dichtigkeit δ_0 der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ des ges. Dampfes (bez. auf Wasser)	Temperatur t	Dichtigkeit δ_0 der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigke des ges. Da (bez. auf W
80	0·8245	0·0035	240	0·4778	0·150
100	0·7972	0·0062	245	0·4401	0·180
120	0·7683	0·0103	247	0·4195	0·199
140	0·7378	0·0165	249	0·3893	0·229
160	0·7033	0·0258	250·1 =	—	0·3081
180	0·6653	0·0380	krit. Temp.		krit. Dic
200	0·6210	0·0580			(berechn
220	0·5648	0·0891			

L. und LI. Propylacetat, Isobutylacetat.

a) Dampfspannungen. Von diesen Estern liegen nur folgende Messur von SCHUMANN (l. c.) vor.

L. Propylacetat (Siedep. 100·8 bei 760 *mm*).

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
+21·0	31	79·3	372
28·8	47	87·3	493
39·8	74	99·7	733
47·6	104	108·3	956
59·9	175	117·3	1230
67·8	240	121·9	1391

Die BIOT'sche Formel $\log P = a + b\beta^t$ genügt nicht.

LI. Isobutylacetat (Siedep. 116·3 bei 760 *mm*).

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
21·8	17	85·3	235
36·8	33	96·6	406
50·6	67	106·6	570
60·2	102	117·1	780
69·3	150	127·2	1036
79·2	221	137·4	1364

In der Formel

$$log\,P = a + b\beta^t$$

ıben die Constanten die Werthe

$$a = 3{\cdot}8873, \quad b = -4{\cdot}2128, \quad \beta = 0{\cdot}9936.$$

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LII. Methylpropionat.

a) Dampfspannungen. Diese sind nur von SCHUMANN (l. c.) gemessen ɔrden, dessen Ester den Siedep. 79·9 bei 760 *mm* zeigte. Die Beobachtungen ssen sich durch die Formel darstellen

$$log\,P = a + b\beta^t$$

it den Constanten $a = 3{\cdot}7785$, $b = -3{\cdot}4258$, $\beta = 0{\cdot}9926$. Der Verlauf der ımpfspannungen war folgender:

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
4·5	34	55·0	318
17·1	58	67·1	496
24·9	82	78·4	733
35·5	141	89·9	1052
45·6	216	99·7	1398

b) Die Dichte der gesättigten Dämpfe δ und die Dichte der Flüssigkeit δ_σ, ɔeide bezogen auf Wasser, sind von S. YOUNG (l. c.) bestimmt worden.

Temperatur t	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ des ges. Dampfes (bez. auf Wasser)	Temperatur t	Dichtigkeit δ_σ der Flüssigkeit (bez. auf Wasser)	Dichtigkeit δ des ges. Dampfes (bez. auf Wasser)
80	0·8408	0·5032	240	0·5220	0·1240
100	0·8137	0·0057	250	0·4055	0·1675
120	0·7852	0·0096	255	0·4151	0·2120
140	0·7553	0·0153	256	0·3977	0·2295
160	0·7222	0·0235	257·4 =	—	0·3123 =
180	0·6841	0·0355	krit. Temp.		krit. Dichte
200	0·6445	0·0524			(berechnet)
220	0·5938	0·0781			

LIII. Aethylpropionat.

a) Dampfspannungen. Für diesen Ester liegen Messungen vor

1) von NACCARI und PAGLIANI (l. c.), die ihre Beobachtungen durch die Formel

$$log\,P = a + b\alpha^t$$

darstellten, worin P in *mm* Hg, t in C° angegeben sind und die Constanten folgende Werthe haben:

$$a = 4{\cdot}839293 \quad | \quad log\,\alpha = 9{\cdot}9970062 - 10$$
$$log(-b) = 0{\cdot}5894836$$

2) von SCHUMANN (l. c.), dessen Ester den Siedep. 98·3 bei 760 *mm* hatte ıd der in derselben Formel die Constanten bestimmte

$$a = 3{\cdot}7404, \quad b = -3{\cdot}7670, \quad \beta = 0{\cdot}9928.$$

Der Verlauf der Dampfspannungen war folgender:

NACCARI und PAGLIANI		SCHUMANN	
t (C°)	P (*mm* Hg)	t (C°)	P (*mm* Hg)
49·53	120·5	26·0	39
58·87	180·5	35·4	66
69·50	269·4	47·7	117
81·14	412·6	58·3	183
90·13	562·6	65·9	243
98·88	772·6	76·2	361
105·34	909·6	86·7	522
		97·2	734
		109·6	1066
		117·9	1331

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

LIV. bis LXX. Propylpropionat bis Isobutylvalerat.

Für alle diese Ester liegen nur die Messungen von SCHUMANN (l. c Dampfspannungen vor. Die Dichtigkeiten der gesättigten Dämpfe sin bestimmt.

LIV. Propylpropionat (Siedep. 122·2 bei 760 *mm*).

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
52·9	57	105·7	460
64·7	98	113·5	588
74·2	149	123·5	792
86·0	231	135·4	1049
95·5	327	144·9	1401

In der Formel $\log P = a + b\beta^t$ haben die Constanten die Werthe

$a = 3·6936 \qquad b = -4·2494 \qquad \beta = 0·99305.$

LV. Isobutylpropionat (Siedep. 136·8 bei 760 *mm*).

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
65·8	52	128·0	589
76·8	96	139·0	810
80·0	109	149·0	1059
90·7	170	155·7	1255
103·6	271	160·0	1401
113·9	383		

Die BIOT'sche Formel genügt nicht.

LVI. Amylpropionat (Siedep. 160·2 bei 760 *mm*).

t	P (*mm*)	t	P (*mm*)
21·8	4	119·2	219
36·8	6	128·8	301
50·4	12	137·5	399
69·5	29	146·3	512
79·2	47	158·9	732
89·3	72	163·2	819
99·1	106	173·2	1062
109·6	158	181·6	1310

Die BIOT'sche Formel genügt nicht.

LVII. Methylbutyrat (Siedep. 102·3 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
43·0	81·6	94·2	590
52·1	127	104·4	807
63·0	192	113·1	1044
73·0	281	123·4	1390
82·3	398		

OT'sche Formel genügt nicht.

LVIII. Aethylbutirat (Siedep. 119·9 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
42·0	39	101·3	430
53·3	69	112·4	612
62·4	99	121·7	806
73·7	161	132·8	1098
83·8	234	142·3	1406
92·1	316		

IOT'sche Formel genügt nicht.

LIX. Propylbutirat (Siedep. 142·7 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P*(*mm*)
57·0	34	115·2	330
66·0	51	125·7	464
76·0	75	133·1	577
85·4	115	141·0	729
97·9	180	152·8	996
106·9	243	160·2	1208

IOT'sche Formel genügt nicht.

LX. Isobutylbutirat (Siedep. 156·9 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
74·3	46	137·6	435
83·6	65	145·9	556
92·6	90	155·5	730
105·4	150	164·7	931
117·3	233	177·4	1292
123·8	284		

IOT'sche Formel genügt nicht.

LXI. Amylbutirat (Siedep. 178·6° bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
92·6	47	154·5	390
102·0	65	163·0	499
111·9	95	170·4	617
123·2	142	181·7	820
133·2	202	190·9	1033
143·4	277	204·3	1394

IOT'sche Formel genügt nicht.

LXII. Methylisobutirat (Siedep. 92·3 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
23·0	48	72·3	387
32·3	75	84·4	592
41·6	113	91·0	734
51·6	172	102·1	1035
61·9	264	112·7	1370

Die Biot'sche Formel genügt nicht.

LXIII. Aethylisobutirat (Siedep. 110·1 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
30·1	34	95·2	474
43·8	61	103·7	628
58·9	121	112·9	823
67·2	172	123·1	1098
76·3	243	131·6	1374
87·2	366		

Die Biot'sche Formel genügt nicht.

LXIV. Propylisobutirat (Siedep. 133·9 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
49·5	32	106·6	326
56·1	43	114·6	427
66·0	70	123·4	560
77·6	114	132·4	731
86·8	164	144·6	1020
96·5	233	154·3	1335

Die Biot'sche Formel genügt nicht.

LXV. Isobutylisobutirat (Siedep. 146·6° bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
65·3	43	128·0	441
74·7	66	136·4	572
85·8	100	144·7	730
94·0	140	154·3	928
105·8	214	168·1	1310
117·3	315		

Die Biot'sche Formel genügt nicht.

LXVI. Amylisobutirat (Siedep. 168·8 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
82·9	43	143·7	370
94·0	66	153·9	492
107·0	106	167·5	730
117·1	154	172·8	838
126·8	213	183·2	1035
134·9	280	192·1	1312

Die Biot'sche Formel genügt nicht.

LXVII. Methylvalerat (Siedep. 116·7 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
45·4	50	94·9	382
54·6	79	102·6	496
63·0	116	116·4	731
75·3	187	128·7	1013
86·0	275	138·0	1366

OT'sche Formel genügt nicht.

LXVIII. Aethylvalerat (Siedep. 134·3 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P*
55·1	31	116·9	455
64·2	60	128·6	646
76·2	107	139·4	875
87·2	162	146·3	1056
98·6	250	157·5	1407
108·4	355		

OT'sche Formel genügt nicht.

LXIX. Propylvalerat (Siedep. 155·9 bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
77·2	43	137·4	449
87·0	73	148·0	662
92·7	95	154·5	728
103·8	143	168·2	1052
114·5	215	179·1	1849
124·4	299		

OT'sche Formel genügt nicht.

LXX. Isobutylvalerat (Siedep. 168·7° bei 760 *mm*).

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
80·5	41	144·8	386
94·6	67	152·9	491
104·6	99	160·1	599
114·7	144	173·6	858
123·9	199	181·6	1053
133·4	269	190·9	1292

OT'sche Formel genügt nicht.

D. Fettsäuren.

LXXI. Ameisensäure.

mpfspannung. Für die Ameisensäure liegen Beobachtungen vor LT, KONOWALOW, RICHARDSON, SCHMIDT.

DOLT[1]) hat Ameisensäure aus sorgfältig getrocknetem ameisensauren $_2$S dargestellt, destillirt und fractionirt. Siedep. 99·4° (B = 746·8 *mm.*)

OLT, LIEB. Ann Supplbd. 6, pag. 149. 1868; siehe auch OSTWALD's Zeitschr. 11, 93.

Die Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, in der die Constanten waren

$a = 4·8327286$ | $\log \beta = 9·9970865 - 10$
$b = -3·5679108$ | $\tau = t - 10.$

2) KONOWALOW[1]) reinigte käufliche Ameisensäure durch wiederholtes Destilliren, Erstarrenlassen, Schmelzen, Abgiessen.

3) RICHARDSON[2]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Ameisensäure, die fractionirt destillirt war und bei 101·3° bei 760 *mm* siedete.

4) G. C. SCHMIDT[3]) benutzte ein Präparat, das nach Entwässern mittels Ph sphorsäureanhydrid mehrfach umkrystallisirt und über Phosphorsäureanhydrid fractionirt destillirt wurde. Die Spannungen wurden dargestellt durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-10}$$

$a = 4·832878$ | $\log \alpha = 9·997106 - 10.$
$b = -3·56806$ |

Für niedrige Temperaturen stimmen die Zahlen mit denen LANDOLT's, bei höheren Temperaturen sind die Drucke bei LANDOLT geringer (bis zu 20 *mm*).

Die Resultate dieser Beobachtungen sind folgende:

LANDOLT		KONOWALOW		RICHARDSON		SCHMIDT	
t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
10	18·4	17·5	29·1	5·7	13·41	10	18·4
20	31·4	40·5	85·5	13·2	20·93	20	31·3
30	51·6	59·7	187·7	22·7	34·588	30	51·3
40	82·3	70·1	280·2	29·7	47·844	40	81·4
50	127·2			39·1	73·262	50	125·8
60	191·3			46·2	99·165	60	188·7
70	280·0			57·3	156·89	70	215·8
80	399·8			68·7	245·2	80	393·4
90	558·0			76·2	318·72	90	548·5
100	762·0			87·7	467·47	100	748·4
				97·9	677·76		
				101·7	762·52		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXII. Essigsäure.

a) Dampfspannung. Ueber die Dampfspannungen der Essigsäure liegen zwei Messungsreihen vor, die ein grosses Intervall umfassen, nämlich von RAMSAY und YOUNG von 0° bis 280° und von YOUNG allein von 120° bis 321·65 (krit. Temp.). Ausserdem sind in kleinerem Intervall noch Beobachtungen angestellt von LANDOLT, RICHARDSON, C. G. SCHMIDT.

1) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 44. 1881.
2) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 765. 1886.
3) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 7, pag. 445. 1891.

1) LANDOLT[1]) stellte Essigsäure durch Erhitzen von zweifachessigsaurem [i]lk auf ungefähr 200° dar. Aceton bildete sich nicht. Die Substanz wurde [fra]ctionirt destillirt, erstarren gelassen, wieder geschmolzen, abgegossen, fractio[ni]rt destillirt. Siedep. 118·7° (B = 752·5 *mm*).

Die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

[en]thält nach LANDOLT's Bestimmungen folgende Constanten:

$a = 6{\cdot}9378154$	$\log \beta = 9{\cdot}9985402$
$b = -5{\cdot}8550300$	$\tau = t - 10.$

2) RICHARDSON[2]) untersuchte Essigsäure, die von RAMSAY rein hergestellt [w]ar und bei 118·5° (bei 760 *mm*) siedete. Sein Apparat war der von RAMSAY [un]d YOUNG.

3) RAMSAY und YOUNG[3]) untersuchten die Dampfspannung von Essigsäure [na]ch der Isothermenmethode. Ihre Essigsäure war absolut rein. Die erhaltenen [R]esultate stellten sie durch die Formel dar

$$\log P = a + b\alpha^{t} + c\beta^{t},$$

[wo]rin P in *mm* Hg, t in C° bezogen auf das Luftthermometer ausgedrückt sind [un]d die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 6{\cdot}7003112$	$\log \alpha = 9{\cdot}998815138 - 10$
$\log(-b) = 0{\cdot}6879733$	$\log \beta = 9{\cdot}994504730 - 10$
$\log(-c) = 0{\cdot}1162143$	

4) Die Versuche von RAMSAY und YOUNG, die nur bis 280° gingen, wurden [vo]n YOUNG[4]) allein bis zum kritischen Punkt fortgesetzt, an derselben Probe [vo]n Essigsäure. Seine Resultate stellte er wieder durch die BIOT-REGNAULT'sche [Fo]rmel

$$\log P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$$

[da]r, worin $\tau = t - 120$ ist und die Constanten folgende Werthe haben, wenn [di]e Drucke in *mm* Hg ausgedrückt sind

$a = 6{\cdot}29974$	$\log \beta = 9{\cdot}99800102 - 10$
$\log(-b) = 0{\cdot}5226921$	$\log \gamma = 9{\cdot}98695760 - 10.$
$\log(-c) = 8{\cdot}7963908 - 10$	

Die nach dieser Formel berechneten Werthe stimmen in dem gemein[sc]haftlichen Intervall 120—180° gut mit den früheren überein.

5) C. G. SCHMIDT[5]) benutzte ein Präparat, das er durch zehnmaliges Aus[k]rystallisiren von Wasser grösstentheils befreite, dann durch Phosphorsäure[an]hydrid trocknete und schliesslich mehrere Male fractionirt destillirte (Schmelz[pu]nkt 16·7°). Die Beobachtungen wurden durch die Formel dargestellt

$$\log P = a + b\alpha^{t-17}$$

$a = 5{\cdot}1172$	$\log \alpha = 9{\cdot}997404$
$b = -4{\cdot}1172$	

1) LANDOLT, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 157. 1868; siehe auch OSTWALD's Zeitschr. 11, [pa]g. 640. 1893.

2) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 765. 1887.

3) RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 790. 1886.

4) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 903. 1891.

5) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 7, pag. 449. 1891.

Diese Versuche gaben folgende Resultate:

	RAMSAY u. YOUNG	YOUNG	LANDOLT	SCHMIDT	RICHARDSON	
t	*P* (*mm* Hg) beob.	*P* (*mm* Hg)	*P* (*mm*)	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
0	3·5	—	—	—	2·72	4·0
10	6·34	—	11·1	6·7	10·60	6·50
20	11·80	—	18·9	11·8	20·1	12·00
30	19·9	—	29·1	20·3	31·3	21·80
40	34·0	—	44·1	33·8	40·1	34·30
50	56·2	—	66·0	54·1	48·5	51·70
60	88·3	—	97·4	85·7	59·9	87·60
70	137·1	—	142·0	131·1	69·1	131·90
80	202·1	—	204·3	195·9	81·65	215·20
90	292·8	—	290·6	258·7	91·4	307·90
100	416·5	—	480·5	407·7	100·6	425·20
110	582·6	—	567·8	569·9	110·4	587·10
120	—	804	—	781·3	117·15	717·90
130	1040·0	1083	—	—		
140	1381·0	1431	—	—		
150	1846	1863	—	—		
160	2370	2329	—	—		
170	3031	3034	—	—		
180	3819	3809	—	—		
190	4750	4735	—	—		
200	5860	5836	—	—		
210	7216	7134	—	—		
220	8801	8655	—	—		
230	10688	10426	—	—		
240	12794	12475	—	—		
250	15159	14832	—	—		
260	17892	17527	—	—		
270	21060	20590	—	—		
280	24603	24055	—	—		
290	—	27951	—	—		
300	—	32312	—	—		
310	—	37168	—	—		
320	—	42550	—	—		
321·65 = krit. Temp.	—	43400 = krit. Druck	—	—		

b) Specifisches Volumen *s* und Dampfdichte λ.

1) RAMSAY und YOUNG (oben No. 3) haben die specifischen Volumina gesättigten Dampfes von Essigsäure bestimmt und folgende Werthe gefunden

t	Spec. Vol. *s* in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte λ (für *H* = 1)	*t*	Spec. Vol. *s* in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte λ (für *H* = 1)
20	13080	59·3	80	1043	52·00
30	7911	57·7	90	747·5	51·40
40	4970	56·2	100	545·6	50·95
50	3226	55·0	110	405·1	50·60
60	2164	53·77	120	305·7	50·32
70	1486	52·76	130	233·9	50·16

t	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte λ (für $H = 1$)	t	Spec. Vol. s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte λ (für $H = 1$)
140	181·3	50·08	220	33·5	52·56
150	142·2	50·06	230	27·72	53·13
160	112·7	50·12	240	23·12	54·24
170	90·29	50·22	250	19·32	55·62
180	72·97	50·40	260	16·17	57·28
190	59·48	50·64	270	13·51	59·43
200	48·74	51·06	280	11·21	62·62
210	40·19	51·59			

Die Zahlen für die Dampfdichte in obiger Tabelle zeigen eine Abnahme s zur Temperatur 150°, und dann eine starke Zunahme. Diese Abweichung n dem normalen Verhalten der Dämpfe erklärt sich durch die Dissociation s Dampfes der Essigsäure. Die Resultate von Horstmann[1]) erklären die Verfasser für falsch.

2) Young[2]) hat später die specifischen Volumina der Essigsäure noch weiter s zum kritischen Punkt nach seiner neuen Methode (o. pag. 724) bestimmt. Dielben sind in *ccm* pro 1 *gr* Substanz in der unten stehenden Tabelle zugleich it den Dampfdichten bezogen auf $H = 1$ angegeben.

t	Specifisches Volum s *ccm*	Dampfdichte $H = 1$	t	Specifisches Volum s *ccm*	Dampfdichte $H = 1$
220	32·9	53·5	270	11·4	63·1
230	27·7	54·3	280	—	67·1
240	23·2	55·3	290	—	73·3
250	19·3	56·5	300	5·81	83·5
260	16·1	58.3	310	—	112·4
270	13·6	60·3	321·65=kr. T.	2·46=kr. Vol.	137·7

Die Dampfdichte des gesättigten Dampfes beim kritischen Punkt ist daher 792 Mal so gross als die gewöhnliche Dampfdichte (des ungesättigten Dampfes).

LXXIII. Propionsäure.

a) Dampfspannung. Die Dampfspannungen der Propionsäure wurden messen von Landolt, Richardson, C. G. Schmidt, Kahlbaum.

1) Landolt[3]) stellte Propionsäure durch Zusatz von Cyanäthyl mittelst Kaliuge und Erhitzen des erhaltenen propionsauren Kalis mit zweifach schwefelurem Kali dar. Die Flüssigkeit wurde zweimal fractionirt destillirt. Siedep. 179·5° = 758·1). Neuerdings hat Landolt[4]) die früheren Versuche verworfen und ue mit einem verbesserten Apparat angestellt. Die neuen Beobachtungen ırden durch die Formel

$$log P = a + b\beta^{t}$$

rgestellt, in der die Constanten sind:

$$a = 5{\cdot}68384 \qquad log\,\beta = 9{\cdot}997854 - 10$$

$$log\,b = 9{\cdot}293988 - 10 \qquad \tau = t - 20.$$

[1]) Horstmann, Chem. Ber. 2, pag. 99, 1869; 3, pag. 78. 1870.

[2]) Young, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 909. 1891.

[3]) Landolt, Lieb. Ann. Supplbd. 6, pag. 161. 1868.

[4]) Landolt, Ostwald's Zeitschr. 11, pag. 640. 1893.

2) RICHARDSON[1]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und Y Propionsäure, die fractionirt destillirt war und bei 140·3 (bei 760 *mm*) Siedepunkt hatte.

3) C. G. SCHMIDT[2]) hat ein Präparat benutzt, das aus Cyanäthyl herg war, längere Zeit mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet und dann fract destillirt wurde. Die Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-88\cdot9}$$

dargestellt, worin P in *mm* Hg, t in C° dargestellt sind. Die Constanten h die Werthe

$$a = 5\cdot11714 \quad | \quad \alpha = 9\cdot997386 - 10$$
$$b = -4\cdot11714 \quad |$$

4) Ausserdem liegen noch Messungen von KAHLBAUM vor, die mir zugänglich sind.

Die Resultate sind folgende:

t (C°)	LANDOLT	SCHMIDT	RICHARDSON	
	P (*mm*)	P (*mm*)	t (C°)	P (*mm*)
10	—	1·65	15·45	2·74
20	4·0	3·2	20·2	2·99
30	7·0	5·9	31·7	5·48
40	12·0	10·6	39·7	8·37
50	20·0	18·5	46·7	13·20
60	32·6	31·6	55·0	22·02
70	56·8	50·4	69·7	43·85
80	80·5	79·9	77·7	66·27
90	122·5	123·1	87·7	104·139
100	182·6	188·2	100·7	176·39
110	267·0	271·3	113·7	303·44
120	383·2	389·3	120·3	388·80
130	540·7	546·7	132·7	572·25
140	750·3	752·9	140·3	760·(

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LXXIV. Buttersäure (normal).

a) Dampfspannung. Messungen liegen vor von LANDOLT, RAMSA YOUNG, C. G. SCHMIDT.

1) LANDOLT[3]) stellte reine Buttersäure aus käuflicher durch fractio Destilliren dar. Das aufgefangene Produkt wurde neutralisirt und das Sa gedampft und mit Schwefelsäure destillirt Siedep. 163·0 (B = 765·3).

Die Beobachtungen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, in der die Constanten die Werthe haben:

$$a = 21\cdot5043266 \quad | \quad \log\beta = 9\cdot9996850 - 10$$
$$b = -20\cdot7883233 \quad | \quad \tau = t - 10.$$

1) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 766. 1881.

2) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 7, pag. 452. 1891.

3) LANDOLT, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 163. 1868.

2) RAMSAY und YOUNG[1]) haben ihre Buttersäure sorgfältig gereinigt, worüber s Original einzusehen ist.

3) C. G. SCHMIDT[2]) hat zwei Proben von Buttersäure untersucht, die von etakrylsäure befreit war, durch Phosphorsäureanhydrid entwässert und fracmirt wurde. Die Formel

$$log\ P = a + b\alpha^{t-59\cdot6}$$

ferte folgende Constanten:

$$a = 5\cdot1176 \quad b = -4\cdot1176 \quad log\ \alpha = 9\cdot9974169 - 10.$$

Die Resultate der Beobachtungen sind folgende:

(t C°)	LANDOLT	RAMSAY u. YOUNG	SCHMIDT	t (C°)	LANDOLT	RAMSAY u. YOUNG	SCHMIDT
10	5·2	—	0·9	100	107·1	73·1	75·8
20	7·3	—	0·81	110	148·1	110·2	116·6
30	10·3	—	1·6	120	204·1	164·3	174·9
40	14·5	—	3·1	130	281·2	241·5	256·3
50	20·4	5·2	5·7	140	386·1	345·7	367·4
60	28·6	9·5	10·2	150	529·1	488·5	515·8
70	39·9	16·3	17·7	160	723·1	676·3	710·2
80	55·6	27·5	29·5	170	986·2	—	—
90	77·3	44·5	48·0	180	1342·0	—	—

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXV. Isobuttersäure.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von SCHUMANN, RICHARDSON, SCHMIDT, KAHLBAUM.

1) SCHUMANN[3]) hat nach der statischen Methode die Spannung der Isobuttersäure untersucht, über deren Reindarstellung nichts bekannt ist.

2) RICHARDSON[4]) untersuchte mit dem Apparat von RAMSAY und YOUNG Isobuttersäure, die fractionirt destillirt war und ihren Siedep. bei 153° (760 *mm*) tte. Die Resultate stimmen in zwei Versuchsreihen sehr schlecht mit einder.

3) C. G. SCHMIDT[5]) hat die Isobuttersäure durch Phosphorsäureanhydrid ntwässert und durch mehrmalige fractionirte Destillation gereinigt. Die Formel

$$log\ P = a + b\alpha^{t-51}$$

fert folgende Constanten:

$$a = 5\cdot1165 \quad b = -4\cdot1165 \quad log\ \alpha = 9\cdot997406 - 10.$$

4) Die Arbeit von KAHLBAUM ist mir nicht zugänglich.

Die Resultate sind folgende:

---

1) RAMSAY und YOUNG, Chem. Ber. 19, pag. 2107. 1886.
2) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 7, pag. 458. 1891.
3) SCHUMANN, WIED. Ann. 12, pag. 57. 1881.
4) RICHARDSON, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 766. 1886.
5) C. G. SCHMIDT, OSTW. Zeitschr. 7, pag. 456. 1891.

Schumann		Richardson		Schmidt	
t Quecksilber-thermometer	P (mm)	t	P (mm)	t	P (mm)
83·1	56	23·3	0·996	10	0·7
95·8	95	34·55	2·798	20	1·5
104·6	139	51·8	12·150	30	2·8
113·7	199	64·8	18·486	40	5·3
123·1	282	76·4	34·78	50	9·5
131 6	386	89·8	66·369	60	16·4
142·6	568	103·8	129·75	70	27·6
150·9	783	119·8	236·03	80	45·2
161·9	1043	133·8	406·59	90	71·7
171·9	1416	143·8	601·49	100	110·8
				110	167·0
				120	245·7
				130	353·5
				140	498·2
				150	688·2

Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LXXVI. Isovaleriansäure.

a) Dampfspannung. Messungen liegen vor von Landolt, Richar Schmidt, Kahlbaum.

1) Landolt[1]) stellte Valeriansäure aus Amylalkohol durch chromsaures und Schwefelsäure dar, führte sie in das Kalisalz über und destillirte diese Schwefelsäure und fractionirte. Siedep. 175·6—176·1 ($B = 766·2$). Neue hat Landolt[2]) die früheren Resultate verworfen und neue Beobachtungen der statischen Methode angestellt. Die neuen Beobachtungen wurden durc Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau}$$

dargestellt, worin die Constanten die Werthe haben

$a = 29·0660$	$\log \beta = 9·999785$
$\log b = 8·548726 - 10$	$\tau = t - 20.$

2) Richardson[3]) untersuchte mit dem Apparat von Ramsay und Youn valeriansäure, die aus einer wässrigen Lösung destillirt, dann mit Phos pentoxyd geschüttelt und fractionirt destillirt wurde. Der Siedep. war 1 bei 750 (?) mm. Die zweite und dritte Versuchsreihe stimmen gut untereina aber schlecht mit der ersten. Die zweite Versuchsreihe gab die unten a führten Resultate.

3) C. G. Schmidt[4]) hat die Isovaleriansäure durch Phosphorsäureanh entwässert. Bis zur Temperatur 70° beobachtete er nach der statischen, dieser Temperatur an nach der dynamischen Methode. In der Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-70·9}$$

haben die Constanten die Werthe

$$a = 5·1166, \quad b = -4·1166, \quad \log \alpha = 9·997446 - 10.$$

Die zum Theil extrapolirten Zahlen sind unten angegeben.

[1]) Landolt, Lieb. Ann. Supplbd. 6, pag. 166. 1868.
[2]) Landolt, Ostwald's Zeitschr. 11, pag. 642. 1893.
[3]) Richardson, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 767. 1886.
[4]) C. G. Schmidt, Ostw. Zeitschr. 7, pag. 461. 1891.

e Resultate von KAHLBAUM sind mir nicht zugänglich.
Ergebniss dieser Versuche ist folgendes:

LANDOLT		SCHMIDT		RICHARDSON	
t (C°)	P (mm)	t (C°)	P (mm)	t	P (mm)
100·26	50·5	10	0·17	51·79	2·741
120·67	110·6	20	0·37	62·725	4·977
139.70	266·5	30	0·76	73·51	9·955
151·45	380·4	40	1·5	84·12	18·944
161·4	513·3	50	2·9	96·81	35·977
172·0	705·2	60	5·3	106·275	55·891
182·6	967·3	70	9·45	116·70	85·799
188·8	1162·6	80	16·35	124·05	122·293
		90	27·3	138·25	218·114
		100	44·25	148·67	312·085
		110	69·8	158·27	434·0[illegible]9
		120	107·35	165·625	551·877
		130	159·75	171·25	673·252
		140	236·05	176·0	745·587
		150	338·3		
		160	476·3		
		170	654·9		

ichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

E. Halogenverbindungen der Fettreihe.

LXXVII. Chlormethyl.

ampfspannungen. Diese wurden von REGNAULT und VINCENT und gemessen.

EGNAULT[1]) stellte Chlormethyl her, indem er ein Gemisch von 2 Gewichts- eesalz, 1 Thl. Methylalkohol und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure Das Gas ging durch eine schwache Kalilösung, dann durch eine Röhre kali und war vermuthlich fast vollkommen rein. Die Beobachtungen ch durch die Formel darstellen

$$\log P = a + b\alpha^{t+30}$$

in mm Hg, t in C° gemessen sind und die Constanten folgende Werthe

$$a = 5{\cdot}4884600 \quad \log \alpha = 9{\cdot}9969750 - 10$$
$$b = -2{\cdot}7257704$$

INCENT und CHAPPUIS[2]) haben die Spannungen von Chlormethyl im ET'schen Apparat viel weiter als REGNAULT untersucht, nämlich bis zur n Temperatur 141·5°. Die Darstellung mit der REGNAULT'schen Formel

$$\log P = a + b\alpha^{\tau}$$

den oben angeführten Constanten von REGNAULT giebt nur bis 35°, so Beobachtungen von REGNAULT reichen, gute Resultate; darüber hinaus die Abweichungen sehr gross. Im folgenden sind die Zahlen von REG- und dann die Beobachtungen von VINCENT und CHAPPUIS angegeben,

---

1) EGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 594.
2) INCENT und CHAPPUIS, Compt. rend. 100, pag. 1216. 1885.

letztere zugleich mit der Berechnung mittelst der REGNAULT'schen Constanten und ihre Differenzen angegeben.

REGNAULT		VINCENT und CHAPPUIS			
t Quecksilber-thermometer	*P* (*mm* Hg)	*t* C°	*P* beob. Atm.	*P* ber. nach REGNAULT (Atm.)	Beob. — Ber. Atm.
—30	578·99	35°	7·50	7·48	+ 0·02
—20	883·25	40	8·79	8·54	0·17
—10	1309·61	50	11·20	11·12	0·08
0	1891·00	60	14·30	14·17	0·13
+10	2663·81	70	17·87	17·70	0·17
20	3666·95	80	22·15	21·70	0·25
30	4940·46	90	27·65	26·70	0·95
35	5691·08	100	33·90	32·03	1·90
		110	41·00	38·00	3·00
		120	49·50	44·66	5·20
		130	61·60	51·68	0·20
		140	70·60	59·30	11·50
		141	72·00	60·16	11·84

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe *s*.
Vacat.

LXXVIII. Fluormethyl.

a) Dampfspannung. N. COLLIE[1]) hat die Dampfspannungen von Methylfluorid bis zum kritischen Punkt untersucht und folgende Werthe gefunden:

t C°	*P* (*mm* Hg)	*t* C°	*P* (*mm* Hg)
— 5	11365	25	28840
0	14696	30	32756
+ 5	17740	35	36204
10	20091	40	40496
15	23003	44	46010
20	25621	44·9 = krit. T.	47123=kr.Dr.

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXIX. Chloräthyl.

a) Dampfspannungen. Messungen liegen vor von REGNAULT zwischen — 30° und + 100° und von SAJOTSCHEWSKI zwischen 110° und 182·6 (krit. Temp.)

1) REGNAULT[2]) stellte diese Flüssigkeit in folgender Weise her. Absoluter Alkohol wurde mit der Hälfte seines Volumens von concentrirter Chlorwasserstoffsäurelösung gemischt und in Eis mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure übersättigt. Dann wurde das Gemisch eine Zeit sich selbst überlassen und darauf destillirt. Das entstehende Gas wurde der Reihe nach durch Wasser, dann durch Chlorcalcium gesendet und durch Abkühlung in einer Kältemischung condensirt.

[1]) N. COLLIE, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 110. 1889.
[2]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 440.

ene Flüssigkeit wurde mit concentrirter kalter Schwefelsäure geschüttelt wieder destillirt. Es wurden nur 2 Reihen von Beobachtungen ange- durch die Formel

$$log\ P = a + b\alpha^{t+82} + c\beta^{t+82}$$

wurden. Darin bedeutet *P* den Druck in *mm* Hg und *t* die Tempe- C° am Luftthermometer gemessen. Die Constanten haben folgende

$a = 5{\cdot}3517889$	$log\ \alpha = 9{\cdot}9972423 - 10$
$b = -3{\cdot}2622870$	$log\ \beta = 9{\cdot}9797147 - 10.$
$c = -0{\cdot}0969484$	

OTSCHEWSKI[1]) bestimmte die Dampfspannung des Chloräthyls bis zur Temperatur. Ueber die Methode s. pag. 710. Ueber die Darstellung gung der Substanz ist in den Beibl. nichts angegeben.

esultate dieser Messungen sind folgende:

REGNAULT		SAJOTSCHEWSKI	
t (C°) Luft-thermometer	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°)	*P* (Atm.)
−30	110·24	110	14·81
−20	187·55	120	17·35
−10	302·09	130	20·92
0	465·18	140	25·27
+10	691·11	150	30·22
20	996·23	160	35·85
30	1398·99	170	42·00
40	1619·58	182·6 = kr. T.	52·6 = kr. Dr.
50	2579·40		
60	3400·54		
70	4405·03		
80	5614·11		
90	7047·51		
100	8722·76		

chte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LXXX. Bromäthyl.

ımpfspannungen. REGNAULT[1]) benutzte Bromäthyl, welches im um von WÜRTZ hergestellt war und das alle Anzeichen von Reinheit ieres ist nicht angegeben. Er machte 3 Reihen von Versuchen und durch die Formel dar:

$$log\ P = a + b\alpha^{t+24} + c\beta^{t+24},$$

ler Druck in *mm* Hg, *t* die Temperatur in C° am Luftthermometer ist Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5{\cdot}2894363$	$log\ \alpha = 9{\cdot}9973769 - 10$
$b = -3{\cdot}4977248$	$log\ \beta = 9{\cdot}9823164 - 10.$
$c = -0{\cdot}1214636$	

OTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.

NAULT, Rél. des exp. II, pag. 448.

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10° zu 10° ist folgender:

t (C°) Luft-thermometer	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°) Luft-thermometer	*P* (*mm* Hg)
—30	32·18	60	1511·92
—20	59·16	70	2015·06
—10	101·54	80	2638·57
0	165·57	90	3398·93
+10	257·50	100	4312·32
20	387·03	110	5394·01
30	564·51	120	6658·00
40	801·92	130	8116·49
50	1112·79	140	9779·56

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXXI. Jodäthyl.

a) Dampfspannung. Regnault[1]) stellte sein Jodäthyl her, indem er Phosphorjodür mit absolutem Alkohol erhitzte, dann lange mit alkalischem Wasser schüttelte und über Chlorcalcium destillirte. Er stellte bloss eine Beobachtungsreihe an, die durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-8}$$

gut dargestellt wird. Darin ist P in *mm* Hg, t in C° nach dem Luftthermometer dargestellt und die Constanten haben folgende Werthe:

$a = 8{\cdot}5800247$ | $\log \alpha = 9{\cdot}9966846 - 10.$
$b = -2{\cdot}7820651$ |

Der Verlauf der Dampfspannungen von 10° zu 10° ist folgender:

t (C°) Luft-thermometer	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°) Luft-thermometer	*P* (*mm* Hg)
0°	41·95	40	251·73
10	69·20	50	364·00
20	110·02	60	512·25
30	169·07		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXXII. Normales Jodpropyl.

a) Dampfspannungen. F. D. Brown[2]) bestimmte die Dampfspannungen von normalem Propyljodid bis zu 760 *mm* und stellte sie durch die Formel dar

$$P = a\, b^{\frac{t+7\cdot5}{1+m(t+7\cdot5)}},$$

wo P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$\log a = 1{\cdot}1875207$ | $\log m = 7{\cdot}6338070 - 10.$
$\log b = 0{\cdot}0259870$ |

1) Regnault, Rél. des exp. II, pag. 455.
2) Brown, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 238. 1877.

Einige Dampfspannungen sind folgende:

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
62·37	200	94·70	600
73·51	300	99·83	700
81·95	400	102·63	760
88·84	500		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LXXXIII. Jodisopropyl.

a) Dampfspannung. F. D. Brown[1]) bestimmte die Spannkräfte des Isopyljodids bis zu 760 *mm* und erhielt folgende Werthe:

t	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)
50·50	200	82·11	600
61·33	300	87·13	700
69·77	400	89·89	760
76·44	500		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

LXXXIV—LXXXXI. Chloräthane.

a) Dampfspannungen. Für eine Reihe von Chlorverbindungen hat .edel[2]) die Siedepunkte, die zu bestimmten Drucken gehören, gemessen. ›er die Darstellung der Substanzen ist in dem Referat in den Beiblättern ıts enthalten. Die Zahlen sind nicht auf gleiche Temperaturintervalle, sondern gleiche Druckintervalle reducirt.

Folgendes sind die Resultate

o.	LXXXIV	LXXXV	LXXXVI	LXXXVII	LXXXVIII	LXXXIX	LXXXX	LXXXXI
me ːr bst.	Aethylidenchlorid	Aethylenchlorid	Acetyltrichlorid	Isomeres Acetyltrichlorid				Dreifach Chlorkohlenst.
mel	CH_3 $CHCl_2$	CH_2Cl CH_2Cl	CH_3 CCl_3	$CHCl_2$ $CHCl_2$	CH_2Cl CCl_3	$CHCl_2$ $CHCl_2$	$CHCl_2$ CCl_3	CCl_3 CCl_3
mm)	*t* (C°)							
400	+39·607	+64·733	+54·671	+ 92·758	+108·127	+124·107	+138·087	—
500	45·379	71·053	61·256	99·686	115·670	131·932	146·008	—
600	50·693	76·630	66·605	105·580	121·937	138·163	152·704	—
700	55·025	81·474	71·546	110·705	127·480	143·836	158·513	—
760	57·693	84·075	74·086	113·722	130·490	146·782	161·734	—
800	59·386	85·740	75·770	115·590	132·461	148·647	163·813	186·601
900	63·005	89·718	79·770	119·769	136·880	153·200	168·600	192·201
000	66·307	93·392	83·344	123·627	141·041	157·232	172·864	196·787
080	68·469	95·889	86·070	126·492	144·068	160·224	176·136	200·640

b) Specifische Volumina.

Vacat.

LXXXXII. Aethylenbromid.

a) Dampfspannung. Regnault[3]) stellte Aethylenbromid her durch Einırkung von Brom auf Aethylen. Die erhaltene Flüssigkeit wurde durch Waschen

1) Brown, Proc. Roy. Soc. 26, pag. 238. 1877.

2) Städel, Chem. Ber. 15, pag. 2559. 1882; Beibl. 7, pag. 184.

3) Regnault, Rél. des exp. II, pag. 462.

mit einer schwach alkalischen Lösung gereinigt, dann über Chlorcalcium d lirt. Der Schmelzpunkt war $+9·53°$. Die Flüssigkeit wurde in Eis zum Erst gebracht und zwischen Papier ausgedrückt. REGNAULT machte 3 Reihen Beobachtungen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+28} + c\beta^{t+28}$$

darstellte, worin P der Druck in *mm* Hg, t die Temperatur in C°, am thermometer gemessen, ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5·0188136$ | $\log \alpha = 9·9975516 - 10$
$b = - 5·2589812$ | $\log \beta = 9·9712880 - 10.$
$c = + 0·462589$

Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

t (C°) Luft-thermom.	P (*mm* Hg)	t (C°) Luft-thermom.	P (*mm* Hg)	t (C°) Luft-thermom.	P (*mm* Hg)
−25	1·55	70	98·36	160	1572·49
−20	1·73	80	144·02	170	1979·14
−10	2·48	90	206·58	180	2459·73
0	3·92	100	290·43	190	3020·83
+10	6·40	110	401·08	200	3668·36
20	10·57	120	544·06	210	4407·52
30	17·20	130	725·77	220	5242·61
40	27·49	140	953·00	230	6176·87
50	42·99	150	1232·83	240	7212·51
60	65·75				

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

LXXXXIII. und LXXXXIV. Aethyliden- und Aethylen-bromochlorid

a) Dampfspannung. STAEDEL[1]) hat für diese beiden Substanzen Siedepunkte für verschiedene Drucke bestimmt. Das Aethylen-bromochlorid etwas verschiedene Resultate, je nachdem es aus C_2H_5Br oder aus C_2H_4 dargestellt war. Folgendes sind die Resultate nach Drucken geordnet.

No.	LXXXXIII	LXXXXIV	
Name der Substanz	Aethyliden-bromochlorid	Aethylenbromochlorid aus C_2H_5Br	aus $C_2H_4Br_2$
Formel	CH_3 — $CHClBr$	CH_2Cl — CH_2Br	
P (*mm*)	t (C°)		
400	+63·63	+ 85·53	+ 87·020
500	69·93	92·50	93·740
600	75·34	98·22	99·365
700	80·03	103·12	105·305
760	82·69	106·07	108·545
800	84·25	107·78	110·674
900	88·19	111·93	113·938
1000	21·68	115·74	117·956
1080	94·26		—

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

[1]) STAEDEL, Chem. Ber. 15, pag. 2559. 1882; Beibl. 7, pag. 184.

LXXXXV. Chloroform.

a) Dampfspannung. 1) Das Chloroform, das REGNAULT[1]) benutzte, war er Chlorcalcium getrocknet, dann destillirt, und nur die mittlere Hälfte des stillats wurde benutzt. Trotzdem ist die Substanz nach REGNAULT's eigener einung nicht ganz rein gewesen. Es wurden 6 Reihen von Beobachtungen macht, welche REGNAULT durch die Formel darstellte:

$$log\, P = a + b\alpha^{t-20} + c\beta^{t-20}.$$

Darin ist P der Druck in *mm* Hg, t die am Luftthermometer gemessene emperatur. Die Constanten haben folgende Werthe:

$a = 5{\cdot}2253893$	$log\, \alpha = 9{\cdot}9974144 - 10$
$b = -2{\cdot}9531281$	$log\, \beta = 9{\cdot}9868176 - 10.$
$c = -0{\cdot}0668673$	

2) WÜLLNER und GROTRIAN[2]) haben an einem käuflich bezogenen Chloro- rm einige Messungen angestellt.

Der Verlauf der Dampfspannungen, wie sie von REGNAULT gemessen sind, t folgender

t Luft-thermometer	P (*mm* Hg)	t Luft-thermometer	P (*mm* Hg)
+20	160·47	100	2428·54
30	247·51	110	3110·99
40	369·26	120	3925·74
50	575·05	130	4885·10
60	755·44	140	6000·16
70	1042·11	150	7280·52
80	1407·64	160	8734·20
90	1865·22	165	9527·82

b) Specifisches Volumen und Dichte der gesättigten Dämpfe. iese sind von WÜLLNER und GROTRIAN (oben No. 2) an ihrem nicht besonders ereinigten Präparat gemessen worden.

t	Spec. Volumen s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l (Luft = 1)
58·18	242·60	4·255
68·81	175·45	4·322
79·27	131·95	4·347
85·96	110·80	4·353
99·14	79·34	4·445

Eine Bestimmung rührt auch von G. BAUER[3]) her. Er fand nach der ag. 725 angegebenen Methode bei dem Druck $P = 725{\cdot}5$ *mm* (t = ca. 58), die ichtigkeit δ des Dampfes (Wasser = 1 gesetzt) zu 0·004248.

LXXXXVI. Tetrachlorkohlenstoff.

a) Dampfspannung. Messungen über diese liegen vor von

REGNAULT zwischen — 20° und + 190°
S. YOUNG „ — 20 „ + 283·15 (krit. Temp.).

1) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 403.

2) WÜLLNER und GROTRIAN, WIED. Ann. 11, pag. 564. 1880.

3) G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 206. 1895.

1) REGNAULT[1]) stellte den Tetrachlorkohlenstoff her, indem er Chlor auf Chlormethyl wirken liess und den so entstehenden Dichloräther mit Chlor zusammen der Einwirkung der Sonnenstrahlen aussetzte, bis die Reaction beendet war. Die Analyse zeigte, dass der so entstandene Körper CCl_4 war und kein H mehr enthielt. Mit dieser Substanz machte er 4 Reihen von Versuchen, die er durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t+20} + c\beta^{t+20}$$

darstellte, worin P in *mm* Hg den Druck, t in C° die Temperatur am Luftthermometer angiebt. Die Constanten haben folgende Werthe:

$a = 12{\cdot}0962331$	$\log \alpha = 9{\cdot}9997120 - 10$
$b = -\ 9{\cdot}1375180$	$\log \beta = 9{\cdot}9949780 - 10.$
$c = -\ 1{\cdot}9674890$	

2) SIDNEY YOUNG[2]) hat die Dampfdrucke und specifischen Volumina des CCl_4 bis zur kritischen Temperatur gemessen. Ueber die Methode, welche richtige Resultate giebt, obwohl bei hoher Temperatur Quecksilber von CCl_4 angegriffen wird, ist die Arbeit selbst einzusehen. Die als rein bezogene Substanz wurde fractionirt destillirt, bis ein vollkommen constanter Siedepunkt erhalten wurde, der sich zu 76·75 bei 760 *mm* ergab. Er stimmt gut mit dem Werthe von THORPE 76·74 (Trans. Chem. Soc. 37, pag. 59. 1880) und liegt in der Mitte zwischen den sonstigen Bestimmungen. Die erhaltenen Werthe von P weichen in dem gemeinschaftlichen Intervall nicht sehr von den Zahlen REGNAULT's ab. Die Beobachtungen wurden nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel

$$\log P = a + b\beta^t + c\gamma^t$$

berechnet, worin P in *mm* Hg ausgedrückt ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = -\ 1{\cdot}50723$	$\log \beta = 0{\cdot}00026855$
$b = 0{\cdot}7162086$	$\log \gamma = 9{\cdot}99597566 - 10.$
$\log(-c) = 0{\cdot}3375918$	

Der Verlauf der Spannungen von 10 zu 10° ist folgender:

t (C°) (Luftthermometer)	REGNAULT	YOUNG	t (C°) (Luftthermometer)	REGNAULT	YOUNG
	P (*mm* Hg)	P (*mm* Hg)		P (*mm* Hg)	P (*mm* Hg)
−20	9·80	10·29	140	3709·04	3725·1
−10	18·47	18·89	150	4543·13	4559·6
0	32·95	38·08	160	5513·14	5524·6
+10	55·97	55·51	170	6634·37	6631·9
20	90·99	89·61	180	7923·55	7894·8
30	142·27	139·64	190	9399·02	9326·7
40	214·81	210·71	200	—	10943·0
50	314·38	308·09	210	—	12759·0
60	447·43	440·67	220	—	14793·0
70	621·15	613·8	230	—	17066·0
80	843·29	836·35	240	—	19596·0
90	1122·26	1117·0	250	—	22409·0
100	1467·09	1464·8	260	—	25532·0
110	1887·44	1889·4	270	—	28992·0
120	2393·67	2400·8	280	—	32825·0
130	2996·88	3009·1	283·15=kr. T.	—	34180=kr. Dr.

[1]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 429.

[2]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 911. 1891.

b) Specifisches Volumen der gesättigten Dämpfe. YOUNG (oben o. 2) hat nach seiner (oben pag. 724) angegebenen Methode die specifischen olumina des gesättigten Dampfes von CCl_4 bis 280° bestimmt. Sie sind in lgender Tabelle enthalten:

t C°	*s* (*ccm* pro 1 *gr*)	*t* C°	*s* (*ccm* pro 1 *gr*)
90	125·4	190	16·00
100	97·5	200	13·48
110	76·7	210	11·38
120	61·2	220	9·62
130	49·4	230	8·12
140	40·3	240	6·83
150	33·1	250	5·70
160	27·4	260	4·66
170	21·8	270	3·69
180	19·05	280	2·78

Eine Messung der Dichtigkeit rührt auch von G. BAUER[1]) her. Er fand für den ruck $P = 712$ *mm* die Dichte δ bezogen auf Wasser = 0·00520.

F. Aromatische Körper.

LXXXXVII. Benzol.

a) Dampfspannungen. In grossem Intervall liegen darüber Messungseihen vor von

REGNAULT zwischen — 20° und + 170°
SAJOTSCHEWSKI „ 180 „ 280·6 (krit. Temp.)
S. YOUNG „ — 10 „ 288·5 (krit. Temp.)

Ferner sind noch in kleinem Intervall einige Messungen von NEUBECK ausgeführt.

1) REGNAULT[2]) stellte sein Benzol her, indem er reine Benzoësäure mit dem)reifachen ihres Gewichtes an Kalk erhitzte, und reinigte es, indem er es mehrfach ectificirte. In schmelzendem Eis erstarrte es vollständig. Er machte 4 Versuchseihen mit Benzol und stellte seine Resultate durch die Formel dar:

$$\log P = a + b\alpha^{t+24} + c\beta^{t+24},$$

wo der Druck P in *mm* Hg, die Temperatur t in C° nach dem Luftthermometer u nehmen ist. Die Constanten haben folgende Werthe:

$$a = 5{\cdot}1309348 \qquad \log \alpha = 9{\cdot}9974554 - 10$$
$$b = 4{\cdot}1408748 \qquad \log \beta = 9{\cdot}9802079 - 10.$$
$$c = -0{\cdot}3880000$$

2) SAJOTSCHEWSKI[3]) bestimmte die Dampfspannungen von C_6H_6 nach der ag. 710 angegebenen Methode bis zur kritischen Temperatur. Ueber die Darellung und Reinigung der Substanz ist l. c. nichts angegeben.

3) S. YOUNG[4]) untersuchte die Dampfspannungen des Benzols bis zur kritihen Temperatur. Die Substanz war von RAMSAY und ihm rein hergestellt 'hil. mag. 1887, pag. 61) und siedete bei 80·2° ($B_0 = 760$ *mm*). Die Beobhtungen wurden durch die BIOT'sche Formel

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

rgestellt, in welcher die Constanten folgende Werthe hatten:

1) G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.
2) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 416.
3) SAJOTSCHEWSKI, Beibl. 3, pag. 741. 1879.
4) YOUNG, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 486. 1889.

$a = -\ 8 \cdot 518142$	$log\ \alpha = 0 \cdot 0001302029$
$b = \ 12 \cdot 126708$	$log\ \beta = 9 \cdot 99588589 - 10.$
$c = -\ 2 \cdot 184666$	

4) NEUBECK[1]) hat nach der Methode von RAMSAY und YOUNG die Di spannungen von reinstem, thiophenfreien Benzol, das einige Male umkrysta und mit metallischem Natrium behandelt war, in kleinem Temperaturint folgendermaassen bestimmt.

t	*P mm* Hg)
40·1	174.9
53·2	303·5
64·1	450·1
72·9	605·6
79·9	760·4

Die Resultate der Messungen von REGNAULT, YOUNG, SAJOTSCHEWSKI im folgenden zusammengestellt:

t (C°) Luft-thermometer	REGNAULT *P* (*mm* Hg)	YOUNG *P* (*mm* Hg)	SAJOTSCHEWSKI *P* (Atm.)
—20	5·79	—	—
—10	12·92	14·97	—
0	25·31	26·54	—
10	45·25	45·19	—
20	75·65	74·13	—
30	120·24	117·45	—
40	183·62	180·20	—
50	271·37	286·30	—
60	390·10	388·51	—
70	547·42	548·16	—
80	751·86	755·0	—
90	1012·75	1008·0	—
100	1340·05	1335·0	—
110	1744·12	1739·0	—
120	2235·44	2230·0	—
130	2824·35	2821·0	--
140	3520·73	3520	—
150	4333·71	4335	—
160	5271·43	5300	—
170	6340·72	6386	—
180	—	7617	11·02
190	—	9045	13·02
200	—	10650	15·34
210	—	12453	18·10
220	—	14521	21·35
230	—	16825	24·98
240	—	19352	29·12
250	—	22782	33·65
260	—	25329	38·25
270	—	28852	43·30
280	—	32782	
280·6		—	49·5 = krit. Druck
288·5		36395 = krit. Druck	

[1]) NEUBECK, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 657. 1887.

b) Specifisches Volumen s und Molekularvolumen $\bar{\omega}$ der gesättigten Dämpfe. YOUNG (oben No. 3) hat nach der oben (pag. 724) angegebenen Methode die specifischen Volumina von Benzol bestimmt. Dieselben sind in folgender Tabelle angegeben und zwar ist s in *ccm* pro *gr* Substanz und das Molekularvolumen, in *ccm* pro Grammmolekül verzeichnet.

t	Specifisches Volumen s in *ccm* pro 1 *gr* Substanz	Molekularvolumen $\bar{\omega}$ in *ccm* pro 1 Grammmolekül (78 *gr*)	t	Specifisches Volumen s in *ccm* pro 1 *gr* Substanz	Molekularvolumen $\bar{\omega}$ in *ccm* pro 1 Grammmolekül (78 *gr*)
80	361·7	28600	200	28·3	2195
90	280·0	21800	210	23·4	1850
100	213	16600	220	19·95	1552
110	165·4	12900	230	16·70	1302
120	132	10200	240	14·00	1091
130	105	8180	250	11·67	910
140	85	6630	260	9·61	750
150	69·5	5420	270	7·76	605
160	57·6	4490	280	6·01	469
170	47·8	3730	288·5 = kr. Temp.	2·82 = kr. Vol.	220 = krit. Molekularvolumen
180	40·1	3130			
190	33·5	2615			

XCVIII. bis CI. Fluorbenzol, Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol.

a) Dampfspannung. S. YOUNG[1]) hat die Dampfspannungen dieser vier Halogenderivate gemessen.

Fluorbenbenzol wurde nach der Methode von WALLACH und HÄUSSLER durch die Einwirkung von concentrirter Fluorwasserstoffsäure auf Benzoldiazopiperidin hergestellt. Nach fractionirter Destillation siedete das Produkt constant bei 85·2°.

Chlor-Brom-Jodbenzol wurden rein von KAHLBAUM bezogen und wiederholt fractionirt, bis sie ganz constanten Siedepunkt zeigten. Die Beobachtungen wurden nach der BIOT-REGNAULT'schen Formel

$$\log P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$$

berechnet, worin die Constanten folgende Werthe hatten:

Fluorbenzol	Chlorbenzol	Brombenzol
$a = 3{\cdot}193520$	$a = 2{\cdot}392256$	$a = 6{\cdot}481438$
$b = 0{\cdot}850980$	$b = 1{\cdot}317190$	$b = -\ 4{\cdot}284691$
$c = -\ 2{\cdot}723934$	$c = -\ 2{\cdot}523336$	$c = -\ 1{\cdot}443167$
$\log \beta = 0{\cdot}000942654$	$\log \beta = 0{\cdot}00075845$	$\log \beta = 9{\cdot}99904908 - 10$
$\log \gamma = 9{\cdot}99636976 - 10$	$\log \gamma = 9{\cdot}99640773 - 10$	$\log \gamma = 9{\cdot}99510535 - 10$
$\tau = t^{\circ}$ C	$\tau = t^{\circ} - 30$	$\tau = t^{\circ} - 80$

Jodbenzol

$$a = 3{\cdot}259593$$
$$b = 0{\cdot}412170$$
$$c = -\ 3{\cdot}501503$$
$$\log \beta = 0{\cdot}001421982$$
$$\log \gamma = 9{\cdot}99675426 - 10$$
$$\tau = t^{\circ} - 30$$

Das Resultat der Messungen ist folgendes:

[1]) YOUNG, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 486. 1889.

t	Fluorbenzol *P mm*	Chlorbenzol *P mm*	Brombenzol *P mm*	Jodbenzol *P mm*
—20	6·15	—	—	—
—10	11·61	—	—	—
0	20·92	2·56	—	—
10	36·11	4·86	—	—
20	59·93	8·83	—	—
30	95·94	15·35	5·67	1·48
40	148·56	25·68	10·00	2·73
50	223·16	41·46	16·92	4·83
60	326·02	64·78	27·54	8·24
70	464·30	94·22	43·31	13·57
80	645·98	144·84	66·01	21·64
90	879·73	208·35	97·80	33·50
100	1174·9	292·76	141·23	50·44
110	1541·3	402·72	199·25	74·04
120	1989·2	543·31	275·26	106·16
130	2529·5	720·03	373·02	128·96
140	3173·0	938·84	496·73	204·89
150	3931·4	1206·6	651·0	276·70
160	4816·7	1529·3	840·8	367·43
170	5841·6	1912·8	1071·6	480·4
180	7018·9	2367·2	1349·3	619·26
190	8363·5	2899·4	1679·9	787·88
200	9890·5	3518·3	2070·1	990·60
210	11617·0	4233·0	2327·0	1232·0
220	13561·0	5053·8	3057·8	1571·1
230	15745·0	5991·8	3670·2	1851·5
240	18190·0	7059·6	4372·5	2241·2
250	20924·4	8270·5	5173·0	2693·2
260	23977·0	9639·8	6080·8	3214·9
270	27384·0	11185·0	7104·8	3815·0
280	31182·0	12925·0	8254·9	4503·4
286·55 = kr. T.	33912 = kr. Dr.			
360·5 = kr. T.		33960 = kr. Dr.		

b) Specifisches Volumen *s* und Molekularvolumen $\bar{\omega}$ der sättigten Dämpfe S. YOUNG[1]) hat auch nach der oben pag. 724 angegeb Methode die specifischen Volumina *s* der gesättigten Dämpfe (in *ccm* pro und die Molekularvolumina $\bar{\omega}$ derselben (in *ccm* pro 1 Grammmolekül) gem und folgende Resultate erhalten:

Fluorbenzol					
t	*s* in *ccm* pro *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro Grammmolek.	*t*	*s* in *ccm* pro *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro Grammmolek.
80	346	33200	190	28·50	2740
90	260	25000	200	23·82	2290
100	197·6	19000	210	20·05	1928
110	152·9	14700	220	16·87	1622
120	119·6	11500	230	14·15	1361
130	94·4	9080	240	11·86	1140
140	75·5	7280	250	9·88	950
150	60·9	5860	260	8·12	781
160	50·1	4810	270	6·49	624
170	41·30	3970	280	4·90	471
180	34·22	3290			

[1]) S. YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag 125. 1891.

Chlorbenzol					
t	s in *ccm* pro *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro Grammmolek.	t	s in *ccm* pro *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro Grammmolek.
130	292·5	32900	210	55·47	6246
140	231·1	26000	220	46·38	5230
150	185·0	20800	230	39·20	4410
160	147·5	16600	240	33·24	3740
170	120	13500	250	28·18	3170
180	97·8	1100	260	23·91	2690
190	80·5	9050	270	20·27	2280
200	66·49	7480	280	17·24	1940

Brombenzol			Jodbenzol		
t	s in *ccm* pro 1 *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro 1 Gramm-molekül	t	s in *ccm* pro 1 *gr*	$\bar{\omega}$ in *ccm* pro 1 Gramm-molekül
160	189·8	29800	190	165·6	33800
170	152·2	23900	200	136·2	27800
180	123·6	19400	210	112·2	22900
190	100·6	15800	220	93·1	19000
200	82·80	13000	230	76·93	15700
210	68·78	10800	240	64·19	13100
220	56·36	8950	250	53·90	11000
230	47·96	7550	260	45·33	9250
240	40·19	6310	270	38·26	7810
250	34·08	5350	280	32·44	6620
260	29·11	4570			
270	24·84	3900			
280	21·02	3300			

CII. Toluol.

Dampfspannung. Für diese Substanz liegen nur die Messungen von ɪɪ und PAGLIANI und von NEUBERT vor.

NACCARI und PAGLIANI[1]) haben nach der dynamischen Methode die spannung des Toluols bestimmt. Ueber die Darstellung und Reinigung l. c.) keine Angabe vor. Die Resultate stellten sie durch die Formel dar

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

P in *mm* Hg, t in C° ausgedrückt sind und die Constanten folgende : haben

$a = 6{\cdot}381604$	$\log \alpha = 9{\cdot}9982175-10$
$\log(-b) = 0{\cdot}7043350$	$\log \beta = 9{\cdot}9874157-10$
$\log(-c) = 9{\cdot}8181182 - 10$	

er Verlauf der Dampfspannungen ist durch folgende Zahlen gegeben:

t (C°	P (*mm* Hg)	t (C°	P (*mm* Hg)
54·44	90·23	296·1	116·71
60·84	112·8	410·1	501·1
70·77	143·3	101·89	769·0
80·47	209·5	110·76	912·0

NACCARI und PAGLIANI, N. Cim. (3) 10, pag. 49. 1881; Beibl. 6, pag. 87.

2) NEUBECK[1]) fand für ein über Natrium behandeltes reinstes Toluol folg
Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)
61·2	144·8
81·2	306·2
93·4	451·3
102·6	603·7
110·8	760·5

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

CIII. Ortho-, Meta-, Paraxylol.

a) Dampfspannung. NEUBECK[2]) untersuchte die Dampfspannungen drei Flüssigkeiten, die er möglichst gereinigt hatte, und fand folgendes:

Orthoxylol		Metaxylol		Paraxylol	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
90·4	147·2	88·1	148·2	86·9	148·2
112·7	306·7	108·3	292·7	106·9	295·6
123·8	444	120·5	449·2	119·2	444·1
133·9	597·3	129·2	583·2	129·6	599·6
142·5	759·2	139·1	761·6	107·1	737·1
				138·4	759·2

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

CIV. Dibenzylketon.

a) Dampfspannungen. Um eine Heizflüssigkeit für Bäder von h Siedepunkt und bequemer Anwendbarkeit zu haben, hat YOUNG[3]) die D spannungen des Dibenzylketons innerhalb einer Atmosphäre gemessen un sultate erhalten, die durch die vereinfachte BIOT'sche Formel

$$\log P = a + b\beta^{t-230}$$

dargestellt wurden, in welcher

$$a = 4{\cdot}75779 \quad | \quad \log\beta = 9{\cdot}9980014 - 10$$
$$b = -2{\cdot}981088$$

ist und die folgenden Werthe giebt:

t C°	P (mm Hg)	t C°	P (mm Hg)
230	59·80	290	313·3
240	81·45	300	396·4
250	109·35	310	495·2
260	144·90	320	613·2
270	189·65	330	752·0
280	245·20		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.
Vacat.

---

[1]) NEUBECK, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 656. 1887.
[2]) NEUBECK, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 659. 1887.
[3]) YOUNG, Trans. Chem. Soc. 59, pag. 626. 1891.

CV. bis CIX. Aromatische Stoffverbindungen.

ese sind nur in kleinem Intervall von NEUBECK[1]) auf ihre Dampf-
ngen untersucht worden. Alle Substanzen waren besonders rein, worüber
›eit selbst nachzusehen ist.

e specifischen Volumina der Dämpfe sind nicht bestimmt.

CV. Nitrobenzol.

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
150·7	149·1	186·6	438·9
158·4	196·6	200·1	603·7
173·2	287·7	208·2	759·8

CVI. Nitrotoluole.

o-Nitrotoluol		m-Nitrotoluol		p-Nitrotoluol	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
160·0	142·1	171·0	156·2	177·5	155·3
186·1	307 2	194·1	311·8	201.0	299·8
197·7	446·5	207·8	455·4	213·0	446·8
208·7	594·3	218·8	605·2	235·0	611·4
219·8	761·4	223·5	762·0	239·0	760·0

CVII. u. CVIII. Nitrometaxylol (1·3·4) und Amidometaxylol.

Nitrometaxylol		Amidometaxylol	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
176	126·6	159·5	148·2
186	163·9	142	306·6
206	302·1	197	465·7
218	439·0	205	603·2
233	602·9	218	760·6
244	759·5		

CIX. Toluidine.

o-Toluidin		m-Toluidin		p-Toluidin	
t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
142·7	150·6	149	145·7	143·1	140·5
163·2	290·2	170	301	168	304·1
178·4	462·3	184·5	446·3	178·4	437·4
186·9	599·1	192	587·8	192·6	605
198	731·1	201	731·2	201·5	760·4
199	760·4	203	759·1		

G. Oele.

CX. Citronenöl.

Dampfspannung. REGNAULT[2]) fand bei Citronenöl, ebenso wie bei
tinöl, dass es von selbst, sobald es unter höherem als Atmosphärendruck

[1]) NEUBECK, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 655. 1887.
[2]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 502.

siedet, Veränderungen erleidet, die eine Bestimmung der Dampfspannung I möglich machen. Eine Versuchsreihe, die aber nur bis ca. 174° genau is folgende:

t (C°) Quecksilberthermom.	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°) Quecksilberthermom.	*P* (*mm* Hg)
98·99	69·80	165·08	576·70
115·90	129·39	174·25	748·67
124·85	178·31	201·60	1439·68
137·00	263·40	223·30	2328·04
147·35	357·04	239·70	4374·42
155·51	449·20		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

CXI. Terpentinöl.

a) Dampfspannung. REGNAULT[1]), der das reinste Terpentinöl des Ha anwendete und es noch mehrfacher Destillation unterwarf, fand, dass das pentinöl sich bei höheren Temperaturen und Drucken von selbst verände dass die Messungen bei Drucken über $1\frac{1}{2}$ Atm. ganz verschieden aus Aus den Beobachtungen bis zum normalen Siedepunkt (ca. 160°) hat REG die Formel abgeleitet

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

wo P in *mm* Hg, t in C° Quecksilberthermometer gerechnet sind und die stanten folgende Werthe haben:

$a = 4{\cdot}2647889$	$\log \alpha = 9{\cdot}9966890 - 10$
$b = -\ 4{\cdot}67749$	$\log \beta = 9{\cdot}9868328 - 10.$
$c = 0{\cdot}7286714$	

Der Verlauf der Dampfspannungen, der über 160° sehr unsicher ist, ist folge

t (C°) Quecksilberthermom.	*P* (*mm* Hg)	*t* (C°) Quecksilberthermom.	*P* (*mm* Hg)
0°	2·07	110	185·62
10	2·94	120	257·21
20	4·45	130	348·98
30	6·87	140	464·02
40	10·80	150	605·20
50	16·98	160	775·05
60	26·46	170	975·42
70	40·64	180	1207·92
80	61·30	190	1473·24
90	90·61	200	1771·47
100	131·11		

b) Dichte gesättigter Dämpfe.

Vacat.

H. Andere organische Verbindungen.

CXII. Aceton.

a) Dampfspannung. 1) REGNAULT[2]) stellte Aceton durch Desti von essigsaurem Kalk, gemischt mit etwas Aetzkalk her. Die erhaltene F

[1]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 487.

[2]) REGNAULT, Rél. des exp. II, pag. 470.

;eit wurde noch mehrfach über Aetzkalk und fein gepulvertem Chlorcalcium estillirt. Die 2 angestellten Versuchsreihen wurden durch die Formel

$$\log P = a + b\alpha^{t-22} + c\beta^{t-22}$$

largestellt, in welcher P in *mm* Hg, t in C° am Luftthermometer gemessen ausedrückt ist und die Constanten folgende Werthe haben:

$a = 5{\cdot}6092711$	$\log \alpha = 9{\cdot}9369193 - 10$
$b = -3{\cdot}1660222$	$\log \beta = 9{\cdot}6827856 - 10.$
$c = -0{\cdot}1479018$	

2) Einige Messungen sind auch von Wüllner und Grotrian[1]) an einem räparat angestellt, welches aus Acetonnatriumsulfid hergestellt, aber nicht ganz rasserfrei war. Der Verlauf der Dampfspannungen ist folgender:

Regnault		Wüllner	
t Luft-thermometer	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)
20°	179·63	—	—
30	281·00	—	—
40	420·15	—	—
50	602·86	—	—
60	860·48	60·133	867·19
70	1189·38	—	—
80	1611·05	88·05	2039·23
90	2141·66	—	—
100	2797·27	—	—
110	3593·96	—	—
120	4546·86	—	—
130	5669·72	—	—
140	6774·43	—	—

b) Specifisches Volumen s und Dampfdichte l (bezogen auf Lufter gesättigten Dämpfe. Diese sind nur von Wüllner und Grotrian (oben o. 2) für 2 Temperaturen gemessen worden.

t	Specifisches Volumen s in *ccm* pro 1 *gr*	Dampfdichte l bezogen auf Luft
60·133	401·0	2·076
88·05	171·9	2·172

CXIII. Acetylen.

a) Dampfspannungen. Messungen darüber liegen von Cailletet und Ansdell vor, die aber gar nicht übereinstimmen.

1) Acetylen wurde zuerst von Cailletet[2]) verflüssigt, und es wurden von ihm auch die Dampfspannungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, doch, wie es scheint, recht wenig genau. Nach seinen Angaben wären die usammengehörigen Werthe von P und T folgende:

t(C°) =	+ 1°	2·5	10	18	25	31
P(Atm.) =	48	50	63	83	94	103.

1) Wüllner und Grotrian, Wied. Ann. 11, pag. 545. 1880.

2) Cailletet, Compt. rend. 85, pag. 851. 1877.

2) Bald darauf hat ANSDELL[1]) nach der Methode von ANDREWS Acetylen in Bezug auf Dampfspannungen untersucht und ganz andere Werthe erhalten, nämlich

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
—23	4·01	13·5	32·77
—10	17·06	31·6	56·20
0	21·53	36·9	67·96

Die kritische Temperatur ist $\vartheta = 37·05°$.

b) Specifisches Volumen gesättigter Dämpfe *s*.

Vacat.

CXIV. Aethylen.

CAILLETET[2]) bestimmte die Drucke, unter denen Aethylen sich bei verschiedenen Temperaturen verflüssigt. Sein Aethylen war nach der gewöhnlichen Methode durch Erhitzen von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt, und ging zunächst durch abgekühlte Schwefelsäure, welche den Aether zurückhielt und dann durch Kalilauge, die die schweflige Säure zurückhielt. Die Dampfspannungen ergaben sich

t	P (Atm.)	t	P (Atm.)
—103	1	8	56
1°	45	10	60
4	50		

Die kritische Temperatur war nahezu 13°.

2) Die Dampfspannungen unter einer Atmosphäre sind von OLSZEWSKI[3]) bestimmt worden.

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
—122	146	—132·0	56·0
—126·0	107·0	—139·0	31·0
—129·7	72·0	—150·4	9·8

3) Aus den Messungen der Isothermen von AMAGAT[4]) lassen sich die Dampfdrucke ebenfalls ableiten, was aber von ihm noch nicht ausgeführt worden ist.

b) Dichte gesättigter Dämpfe δ. CAILLETET und MATHIAS[5]) fanden nach ihrer oben (pag. 723) angegebenen Methode folgende Werthe für die Dichte δ des gesättigten Dampfes von Aethylen (bezogen auf Wasser von 4° als Einheit).

t	δ	t	δ
—30·0°	0·0329	—2·0	0·0831
—23·0	0·0389	+4·5	0·1127
—11·5	0 0528	+8·9	0·1500

Es ist $\delta = 0·1929 - 0·00188\,t - 0·0346\sqrt{9·2 - t}$.

[1]) ANSDELL, Proc. Roy. Soc. Lond. 29, pag. 209. 1879.

[2]) CAILLETET, Compt. rend. 94, pag. 1824. 1880.

[3]) OLSZEWSKI, Phil. mag. (5) 39, pag. 195. 1895.

[4]) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 70. 1893.

[5]) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag. 549. 1886.

CXV. Anilin.

a) Dampfspannung. Es liegen Messungen von RAMSAY und YOUNG und on NEUBECK vor.

1) RAMSAY und YOUNG[1]) haben die Dampfspannungen von Anilin bis zu Atm. nach der dynamischen Methode bestimmt und folgende Resultate erhalten:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
150	283·7	180	677·15
160	387·0	185	771·5
170	515·6		

2) NEUBECK[2]) fand für ein durch fractionirte Destillation gereinigtes Anilin olgende Dampfspannungen:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
103·9	156·1	173·9	623·5
147·2	277·2	183·1	760·0
162·0	442·7		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vacat.

CXVI. Bromnaphtalin.

a) Dampfspannung. RAMSAY und YOUNG[3]) fanden für rein dargestelltes Bromnaphtalin folgende Resultate:

t	P (mm Hg)	t	P (mm Hg)
215	158·85	260	487·35
220	181·75	270	608·75
230	235 95	280	752·95
240	303·35	281	768·7
250	386·35		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.
Vacat.

CXVII. Chinolin.

a) Dampfspannung. S. YOUNG[4]) bestimmte die Dampfspannungen des Chinolins, das er rein bezogen und durch fractionirte Destillation weiter gereinigt atte. Siedep. 237·8 ($B_0 = 760$ mm). Die Resultate wurden durch die Formel

$$log\, P = a + b\beta^{\tau} + c\gamma^{\tau}$$

largestellt, worin die Constanten die Werthe haben:

$a =$ 0·787142	$log\, \beta = 0·00047375$
$b =$ 2·510713	$log\, \gamma = 9·99682426 - 10$
$c = -$ 2·806455	$\tau = t^{0} - 80.$

[1]) RAMSAY und YOUNG, Trans. Chem. Soc. 48, pag. 640. 1885.
[2]) NEUBECK, OSTW. Zeitschr. 1, pag. 655. 1887.
[3]) RAMSAY und YOUNG, Trans. Chem. Soc. 48, pag. 640. 1885.
[4]) S. YOUNG, Journ. Chem. Soc. 55, pag. 483. 1881.

Folgendes sind die Dampfspannungen:

t	*P* (*mm* Hg)	*t*	*P* (*mm* Hg)
80	3·10	170	126·9
90	5·21	180	172·4
100	8·48	190	230·4
110	13·42	200	303·4
120	20·66	210	394·2
130	31·02	220	505·7
140	45 49	230	641·3
150	65·31	240	804·6
160	91·90		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

CXVIII. Glycerol.

a) Dampfspannung. Richardson[1]), der mit dem Apparat von Ramsay und Young arbeitete, untersuchte Glycerol, das im Vacuum destillirt war. Es wurde der Theil genommen, der constant siedete. Ob er frei von Wasser war, wurde nicht geprüft. Die Resultate sind folgende:

t	*P* (*mm*)	*t*	*P* (*mm*)
118·45	0·238	201·3	45·61
130·8	1·891	211·5	65·61
141·04	2·588	220·3	100·813
151·99	4·083	229·5	137·95
161·25	6·527	241·8	201·225
171·05	12·694	250·3	281·872
183·25	20·461	260·4	385·326
195·30	34·369		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

CXIX. Isoamylen.

a) Dampfspannung. Nadejdine[2]) hat die Dampfspannungen von Isoamylen, über dessen Reindarstellung das Original nachzusehen ist, bis zur kritischen Temperatur untersucht und zwar mit dem Apparat von Sajotschewski (s. o. pag. 710), bei welchem nur statt des Luftmanometers ein Wasserstoffmanometer angewandt war. Seine Resultate sind folgende:

t (C°	*P* (Atm.)	*t* (C°)	*P* (Atm.)
60	2·3	160	21·0
80	4·0	180	28·2
100	6·1	190	32·8
120	10·0	191·6 (kr. T.)	34·0 (kr. Dr.)
140	14·5		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

---

[1]) Richardson, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 764. 1886.

[2]) Nadejdine, Journ. russ. phys. Ges. 14, pag. 157, 536. 1882; 15, pag. 25. 1883, *Beibl.* 7, pag. 678. 1883.

CXX. Kohlenoxysulfid.

Ilosvay[1]) hat im Cailletet'schen Apparat Kohlenoxysulfid verflüssigt und nd folgende zusammengehörige Werthe von Temperatur t in C° und Dampfannungen P in Atmosphären, welche letztere aber wohl mit Vorsicht zu beıtzen sind.

t (C°)	P (Atm.)	t (C°)	P (Atm.)
0°	12·5	41·2	45·0
3·8	15·0	63·0	59·0
10·7	17·5	69·0	65·0
12·0	19·6	74·6	74·0
17·0	21·5	85·0	80·0
39·8	49·0		

Die kritische Temperatur ist ungefähr $\vartheta = 105°$. Das flüssige Kohlenoxyılfid ist farblos, leicht beweglich, löst Schwefel und mischt sich mit Alkohol nd Aether, aber nicht mit Wasser und Glycerin. Wenn der Druck nachlässt, ird es fest.

CXXI. Methan.

a) Dampfspannung. Olszewski[2]) hat das Methan nach zwei Methoden argestellt und gereinigt. Erstens erhitzte er ein Gemenge von Natriumacetat, etznatron und Kalkhydrat. Das entstandene Gas enthält Aceton und Wasseroff. Das Aceton wird beseitigt, indem man das Gas durch abgekühlte Röhren, ie mit benetzten Glasperlen beschickt waren, gehen liess. Der Wasserstoff sst sich nicht wohl beseitigen. Die zweite Methode bestand darin, dass er n Gemisch von Methyljodid und Alkohol elektrisch zersetzte (Gladstone und 'ribe). Das so erhaltene Gas enthält keinen Wasserstoff, wohl aber Jodmethylampf. Die Resultate waren aber mit beiden Sorten übereinstimmend, wenn as nach der ersten Methode erhaltene Gas flüssig gemacht und eine Zeit lang eden gelassen wurde, wodurch der Wasserstoff entfernt wurde. Die Spannungen nd zugehörigen Temperaturen waren folgende:

t Wasserstoff-thermometer	P	t Wasserstoff-thermometer	P
(−201·5)	fest 5 mm Hg	−126·8	11·0
(−185·5)	fest 80 mm Hg	−110·6	21·4
	(Erstarrungsp.)	−105·8	26·3
−164·0	1 Atm.	− 93·3	40·0
−153·8	2·24 Atm.	− 85·4	49·0
−138·5	6·2	−81·8 (kr. T.)	54·9 (kr. Druck)

b) Dichte der gesättigten Dämpfe. Für die Temperatur — 164·0, also ınter Atmosphärendruck, bestimmte Olszewski[3]) die Dichte des gesättigten Dampfes von Methan (bezogen auf Wasser) zu 0·4148.

CXXII. Methylsalicilat.

Ramsay und Young[4]) fanden für rein dargestelltes Methylsalicilat folgende ampfspannungen:

[1]) Ilosvay, Bull. soc. chim. 37, pag. 294. 1882.
[2]) Olszweski, Compt. rend. 100, pag. 940. 1885, s. Cailletet, ibidem, pag. 943.
[3]) Olszewski, Wied. Ann. 31, pag. 73. 1887.
[4]) Ramsay und Young, Trans. Chem. Soc. 48, pag. 640. 1885.

t	P (*mm* Hg)	t	P (*mm* Hg)
175	215·1	210	557·5
180	249·35	220	710·2
190	330·85	224	779·85
200	432·35		

b) Dichte der gesättigten Dämpfe.

Vacat.

Graetz.

Verdampfungswärme.

I. Allgemeines, Methoden und Resultate.

1) Der Uebergang aus dem flüssigen (resp. festen) Zustand in den dampfförmigen erfordert stets eine Zufuhr von Energie, die gewöhnlich in der Form von Wärme geliefert wird, die aber auch eventuell in anderer Form geliefert werden könnte (elektrische Zerstäubung). Da bei der Verdampfung einer Flüssigkeit unter einem beliebigen, aber constanten äusseren Druck P stets von der Flüssigkeit eine positive äussere Arbeit geleistet wird, insofern sich bei dem Uebergang der Substanz in Dampfform ihr Volumen vergrössert und daher der Druck P zurückgeschoben wird, so wird die zur Verdampfung nothwendig zuzuführende Wärmemenge r, die Verdampfungswärme (bei dem Druck P) zum Theil zur Leistung dieser äusseren Arbeit verbraucht, zum Theil zur Ueberwindung der inneren Energie der Flüssigkeit. Letzteren Betrag bezeichnet man als die innere Verdampfungswärme der Substanz r_i. Ist das Volumen von 1 *gr* der Substanz in Dampfform $= s$ *ccm*, und in flüssiger Form $= \sigma$ *ccm*, so ist die äussere Arbeit bei der Verdampfung $= P(s-\sigma)$. Es ist folglich, wenn J das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet,

$$Jr = Jr_i + P(s - \sigma).$$

Die Grösse r_i giebt an, wie viel Energie 1 *gr* Dampf mehr enthält als 1 *gr* Flüssigkeit von demselben Druck und derselben Temperatur, sie ist aber sonst wenig von Bedeutung. Die Verdampfungswärme r selbst lässt sich nach der mechanischen Wärmetheorie (s. o. pag. 482) ausdrücken durch

$$Jr = T\frac{dP}{dT}(s - \sigma)$$

2) Die Definition der Verdampfungswärme r ist diese: die Verdampfungswärme ist diejenige Zahl von (kleinen) Calorieen, welche nöthig ist, um 1 *gr* Flüssigkeit von der Temperatur $t°$ unter dem zugehörigen Dampfdruck P in Dampf von derselben Temperatur und demselben Druck zu verwandeln.

Ausser dieser Grösse r spielt aber, weil sie gewöhnlich sich direkt aus den Versuchen ergiebt, noch eine Rolle die Gesammtwärme λ einer Substanz (bei der Temperatur $t°$ und dem Drucke P). Es ist das diejenige Wärmemenge, welche man 1 *gr* der Flüssigkeit zuführen muss, um sie von der Temperatur 0° an auf $t°$ zu erwärmen und in Dampf von der Temperatur t zu verwandeln. Ist also c die specifische Wärme der Flüssigkeit (eine Function von t), so ist

$$\lambda = r + \int_0^t c\,dt.$$

Wenn umgekehrt 1 *gr* Dampf von der Temperatur t sich condensirt zu ner Flüssigkeit von derselben Temperatur t, so wird dadurch eine Wärmemenge zeugt, also frei, welche gleich r ist. Und wenn der Dampf von der Temperatur t ch condensirt zu einer Flüssigkeit von der Temperatur 0, so wird die Gesammtärme λ frei. Gerade der letztere Fall wird häufig bei Experimenten realisirt.

Besonders häufig sind die Grössen r und λ für die normale Siedetemperatur er Substanzen, also bei dem Druck einer Atmosphäre bestimmt worden. Wir erden diese Grössen immer mit r_1 und λ_1 bezeichnen. Ferner sind oft die rössen bei der Temperatur 0° bestimmt worden. Diese werden mit r_0 und λ_0 ezeichnet werden.

3) Die experimentelle Ermittelung der Verdampfungswärme war naturgemäss erst für den Wasserdampf wichtig, und zwar für Wasserdampf unter dem geöhnlichen Atmosphärendruck. Die ersten Versuche darüber wurden von BLACK[1]), ATT, RUMFORD, URE (angeblich auch von LAVOISIER und LAPLACE, von GAY USSAC und von CLÉMENT und DÉSORMES[2]) angestellt, genauere und eingehendere on DESPREZ[3]) und BRIX[4]), welche letzteren für die Gesammtwärme λ_1 von asser unter Atmosphärendruck die Zahl 640 fanden.

Was die weitere Frage betrifft, wie sich die Verdampfungswärme resp. die esammtwärme ändert, wenn Wasserdampf nicht bei Atmosphärendruck, sondern ei einem anderen höheren Druck, also auch höherer Temperatur, in Dampf bergeführt wird, oder mit anderen Worten, in welcher Weise r resp. λ von der emperatur t abhängen, so glaubte WATT (l. c.) sie dahin beantworten zu önnen, dass λ constant, unabhängig von der Temperatur ist, während SOUTHERN nd CREIGHTON[5]) sich dahin aussprachen, dass umgekehrt r constant sei. Verche von CLÉMENT und DÉSORMES[6]) schienen die Ansicht von WATT zu bestätigen, elche auch von den Ingenieuren allgemein adoptirt wurde.

Ueber die Verdampfungswärme anderer Flüssigkeiten als des Wassers wurden is zu REGNAULT, wie es scheint, keine Versuche angestellt, und auch über die es Wassers selbst wurde erst durch REGNAULT's Experimente grosse Sicherheit ewonnen.

4) REGNAULT[7]) veröffentlichte im Jahre 1845 sehr ausgedehnte und sorgiltige Versuche über die Verdampfungswärme r und die Gesammtwärme λ es Wassers. Zunächst bestimmte er durch eine grosse Zahl von Versuchen ie Gesammtwärme λ des Wassers bei Atmosphärendruck zu $\lambda = 636{\cdot}67$ Cal. ann untersuchte er die Gesammtwärme bei höheren Drucken bis zu 13·6 Atm., entsprechend einer Temperatur von 194·8°) und bei niederem Drucke bis zu ·5 *mm* (entsprechender Temperatur — 0·2°), und konnte die Gesammtheit seiner esultate in die Formel zusammenfassen

$$\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305t,$$

elche ergiebt, bei

---

[1]) s. die vorzügliche Einleitung von REGNAULT, Expériences, Bd. I, pag. 635. Die Quellen d: BLACK, Lectures on the Elements of chemistry, Bd. I. — WATT in Robinson Mechanical ilosophy 1781. — RUMFORD in Biot traité de physique 4, pag. 710. — URE, Phil. Trans. 1818, g. 385.

[2]) s. REGNAULT, ibidem, pag. 640.

[3]) DESPREZ, Ann. de Chim. et Phys. (2) 24, pag. 323. 1823.

[4]) BRIX, POGG. Ann. 55, pag. 341. 1842.

[5]) SOUTHERN und CREIGHTON in Robinson Mechanical Philosophy II, pag. 160. 1803.

[6]) CLÉMENT und DÉSORMES in Thénard Traité de Chem. I, pag. 78. 1819.

[7]) REGNAULT, Expériences I, pag. 635. 1845.

Temp. t	Gesammt-wärme λ	Temp. t	Gesammt-wärme λ
0	601·3	150	652·2
50	621·7	200	667·5
100	637·0	230	676·6

Dabei ist als Calorie diejenige Wärmemenge angenommen, welche 1 *gr* Wasser von 15° um 1° in der Temperatur erhöht.

Man ersieht daraus, dass die WATT'sche Behauptung, nach welcher der Faktor von t gleich Null wäre, unrichtig ist.

5) Ganz in derselben Weise, nur mit kleineren Apparaten, untersuchte REGNAULT[1]) später eine Reihe weiterer Substanzen auf ihre Gesammtwärme, sowohl bei normaler Siedetemperatur, als auch bei höheren und tieferen Temperaturen. Die Einrichtungen, die er sowohl zu der Untersuchung des Wassers, wie zu der der jetzt zu erwähnenden Flüssigkeiten benutzte, bestanden im Wesentlichen in einem Kessel, in dem der Dampf erzeugt wurde, und in einem Schlangenrohr, das in einem Calorimeter lag, in dem der Dampf condensirt und zu einer Flüssigkeit von 0° verdichtet wurde. Bei anderen Versuchen wurde statt der erzeugten Wärmemenge bei der Condensation umgekehrt die verbrauchte Wärmemenge bei der Verdampfung gemessen. REGNAULT hat seine Beobachtungen über die Gesammtwärme in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur durch Formeln dargestellt, die in Bezug auf die Temperatur linear oder quadratisch sind. Wird also

$$\lambda = A + Bt + Ct^2$$

gesetzt, so sind im Folgenden die Werthe von A, B, C und die Grenzen angegeben, innerhalb deren die Beobachtungen liegen.

Substanz	A	B	C	Grenzen der Beobachtung
Schwefelkohlenstoff . .	90·0	+ 0·14601	— 0·0004125	0° bis 140°
Aether	94·00	+ 0·4500	— 0·00055556	0° „ 120°
Benzol	109·0	+ 0·24429	— 0·0001315	0° „ 210°
Chloroform	67·00	+ 0·1375	—	0° „ 160°
Tetrachlorkohlenstoff .	52·00	+ 0·14625	— 0·000172	0° „ 160°
Aceton	140·5	+ 0·36644	— 0·000516	0° „ 140°

Die Versuche mit Terpentinöl gaben nicht gut übereinstimmende Resultate. Einige Werthe sind

$$\lambda = 139·55 \text{ bei } 159°$$
$$\lambda = 109·40 \text{ bei } 92·2°.$$

Dagegen zeigten die Gesammtwärmen für Alkohol merkwürdige aber sichere Schwankungen. Die Werthe von λ nehmen erst rasch zu, bleiben dann zwischen 50 und 90° nahezu constant und nehmen dann wieder zu, wie folgende Zahlen beweisen:

t	λ	t	λ
0°	236·5	80°	265·2
10°	244·4	90°	266·0
20°	252·0	100°	267·3
30°	258·0	110°	269·6
40°	262·0	120°	272·5
50°	264·0	130°	276·0
60°	265·0	140°	280·5
70°	265·2	150°	285·3

[1]) REGNAULT, Expériences II, pag. 761. 1862.

6) Da die Gesammtwärme λ und die Verdampfungswärme r in der Weise sammenhängen, dass

$$\lambda = r + \int_0^t c\,dt$$

t, wo c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, und da REGNAULT für einen 'heil der untersuchten Flüssigkeiten auch c als Function der Temperatur beimmt hat, so lässt sich damit auch r als Function der Temperatur ermitteln. s ist z. B. für Wasser (nach REGNAULT, dessen Zahlen aber mit den neueren eobachtungen durchaus nicht übereinstimmen, s. o. pag. 337)

$$c = 1 + 0{\cdot}00004\,t + 0{\cdot}0000009\,t^2$$

nd daher

$$\int_0^t c\,dt = t + 0{\cdot}00002\,t^2 + 0{\cdot}0000003\,t^3.$$

Da nun $\lambda = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\,t$ war, so wird

$$r = 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\,t - 0{\cdot}00002\,t^2 - 0{\cdot}0000003\,t^3.$$

CLAUSIUS[1]) hat gezeigt, dass sich r ebenso gut darstellen lässt durch die Formel

$$r = 607 - 0{\cdot}708\,t.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den REGNAULT'schen Beobachtungen iber die Grössen c und λ folgende Werthe für die Verdampfungswärmen r.

Schwefelkohlenstoff	$r = 90{\cdot}00 - 0{\cdot}08922\,t - 0{\cdot}0004938\,t^2$
Aether	$r = 94{\cdot}00 - 0{\cdot}07900\,t - 0{\cdot}0008514\,t^2$
Chloroform	$r = 67{\cdot}00 - 0{\cdot}09485\,t - 0{\cdot}00005072\,t^2$
Tetrachlorkohlenstoff	$r = 52{\cdot}00 - 0{\cdot}05173\,t - 0{\cdot}0002626\,t^2$
Aceton	$r = 140{\cdot}5 - 0{\cdot}13999\,t - 0{\cdot}0009125\,t^2$.

7) Uebrigens hat WINKELMANN[2]) gezeigt, dass REGNAULT in der Darstellung seiner Beobachtungen über λ und r nicht die grösste Genauigkeit erzielt hat, und hat selbst andere Formeln sowohl für λ wie für r berechnet, welche sich den Beobachtungen von REGNAULT besser anschliessen.

WINKELMANN's Formeln für die Gesammtwärmen (nach REGNAULT).

$$\lambda = A + Bt + Ct^2 + Dt^3.$$

Substanz	A	B	C	D
Wasser	589·5	+ 0·7028	− 0·0031947	+ 0·000008447
Aether	93·50	+ 0·42083	− 0·0002083	—
Aceton	139·9	+ 0·23356	+ 0·00055358	—
Chloroform . . .	67·00	+ 0·14716	− 0·0000937	—
Tetrachlorkohlenstoff	51·90	+ 0·17862	− 0·0009599	+ 0·000003733
Schwefelkohlenstoff .	89·5	+ 0·16993	− 0·0010161	+ 0·9000034245

WINKELMANN's Formeln für die Verdampfungswärme (nach REGNAULT).

$$r = \alpha + \beta t + \gamma t^2 + \delta t^3.$$

Substanz	α	β	γ	δ
Wasser	589·5	− 0·2972	− 0·0032147	+ 0·000008147
Aether	93·50	− 0·1082	− 0·0005033	—
Aceton	139·9	− 0·27287	+ 0·0001571	—
Chloroform . . .	67·00	− 0·08519	− 0·0001444	—
Tetrachlorkohlenstoff	51·90	− 0·01931	− 0·0010505	+ 0·000003733
Schwefelkohlenstoff .	89 50	− 0·06530	− 0·0010976	+ 0·0000034245

[1]) CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie I, pag. 137.

[2]) WINKELMANN, WIED. Ann. 9, pag. 208, 358. 1880.

EKHOLM[1]) hat die Beobachtungen von REGNAULT über Wasser ausführlich diskutirt und findet für die Gesammtwärme des Wassers in REGNAULT'schen Calorien

$$\lambda = 604\cdot18 + 0\cdot3360\, t + 0\cdot000136\, t^2,$$

während in mittleren Calorieen, von denen eine = 1·00358 REGNAULT'schen ist,

$$\lambda = 602\cdot02 + 0\cdot3348\, t - 0\cdot000135\, t^2$$

wird.

8) Ausser den ausführlichen, oben angegebenen Versuchsreihen hat REGNAULT[2]) noch einige Versuche angestellt, welche ihm nur die Gesammtwärme bei normaler Siedetemperatur λ_1 ergeben sollten. Er hatte dazu einen sehr einfachen Apparat construirt, bestehend aus einer Retorte, in der die Flüssigkeit zum Sieden gebracht wird, und an deren Hals sich ein Schlangenrohr anschliesst, das in dem Calorimeter liegt. Mit diesem Apparat liessen sich in raschen Versuchen die Gesammtwärmen bestimmen. Die Resultate dieser Messungen waren

Amylalkohol λ_1 =	211·78	Brom λ_1 =	50·95
Terpentinöl	139·15	Zinnchlorid, $SnCl_4$	46·84
Citronenöl	160·49	Arsenchlorür, $AsCl_3$	69·74
Petroleum	149·87	Phosphorchlorür, PCl_3	67·24
Chloräthyl	97·70	Aethylacetat	154·49.
Jodäthyl	58·95		

Da REGNAULT die specifischen Wärmen der Flüssigkeiten nicht gemessen hatte, konnte er die Verdampfungswärmen r daraus nicht berechnen.

9) Ungefähr gleichzeitig mit REGNAULT hatte ANDREWS[3]) einige Verdampfungswärmen bei Atmosphärendruck r_1 bestimmt, die aber zum Theil erheblich kleinere Werthe lieferten, als sie REGNAULT gefunden hatte.

Brom	r_1 = 45·60	Aethylalkohol	r_1 = 202·4	Methylacetat	r_1 = 110·2
Phosphorchlorür	r_1 = 51·42	Jodmethyl	r_1 = 46·07	Aethylacetat	r_1 = 92·68
Zinnchlorid	r_1 = 30·53	Jodäthyl	r_1 = 46 87	Aethyloxalat	r_1 = 72·72
Wasser	r_1 = 535·9	Methyformiat	r_1 = 117·1		
Schwefelkohlenstoff	r_1 = 86·67	Aethylformiat	r_1 = 105·3		

10) BERTHELOT[4]) machte durch einen ähnlichen Apparat, wie der zuletzt von REGNAULT angeführte, die Verdampfungswärme r bei normaler Siedetemperatur zu einer leicht messbaren Grösse. In einer Glasflasche wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die Dämpfe gehen durch eine, den Boden der Flasche durchsetzende, eingeschmolzene Röhre in ein Schlangenrohr, welches in dem Calorimeter liegt. Auf diese Weise bestimmte BERTHELOT zum Theil allein, zum Theil mit OGIER, für eine Anzahl von Flüssigkeiten die normale Verdampfungswärme. Diese Bestimmungen und einige frühere, sowie auch diejenigen von OGIER allein sind folgende:

---

[1]) EKHOLM, Bihang till Handlingar Svensk. Akad. 15, Afd. I, No. 6. 1889; Beibl. 14 pag. 1082.

[2]) REGNAULT, Exp. II, pag. 907.

[3]) ANDREWS, POGG. Ann. 75, pag. 501. 1848.

[4]) BERTHELOT, Compt. rend, 85, pag. 646. 1877.

ılpetersäureanhydrid [1]) . $r_1 = 44\cdot81$
ldehyd [2]) . . . . . . $r_1 = 136\cdot36$
mylen [2]) . . . . . . $r_1 = 75\cdot00$
'ässrige Salpetersäure [3]) . $r_1 = 115\cdot08$
ssigsäureanhydrid [3]) . . $r_1 = 66\cdot1$
'asser [3]) . . . . . . $\lambda_1 = 636\cdot2$
hloral [3]) . . . . . . $r_1 = 54\cdot10$
.ethylbromid [4]) . . . . $r_1 = 61\cdot65$
.ethylenbromid [4]) . . . $r_1 = 43\cdot78$
.mylbromid [4]) . . . . $r_1 = 48\cdot34$
ımylchlorid [4]) . . . . $r_1 = 56\cdot34$
ımyljodid [4]) . . . . . $r_1 = 47\cdot47$
)iamylen [5]) . . . . . $r_1 = 49\cdot36$
ichwefelsäureanhydrid [6]) . $r_1 = 147\cdot35$

Aethylenoxyd [7]) . . . . . $r_1 = 38\cdot64$
Methylal [8]) . . . . . . $r_1 = 89\cdot86$
Methylenchlorid [8]) . . . $r_1 = 75\cdot24$
Aethylidenchlorid [8]) . . . $r_1 = 67\cdot02$
Ameisensäure [8]) . . . . . $r_1 = 103\cdot7$
Methylformiat [8]) . . . . $r_1 = 115\cdot2$
Aethylformiat [8]) . . . . $r_1 = 100\cdot7$
Wässrige Salpetersäure [9]) . $r_1 = 115\cdot08$
Untersalpetersäure [9]) . . $r_1 = 93\cdot47$
Essigsäure [9]) . . . . . . $r_1 = 84\cdot9$
Brom [9]) . . . . $r_1 = 43\cdot69$
Schwefelchlorid [10]) . . . $r_1 = 49\cdot37$
Pyrosulfurylchlorür [11]) . . $r_1 = 61\cdot2$
Chlorsulfonsäure [11]) . . . $r_1 = 109\cdot9$

SCHIFF [12]) construirte in ähnlicher Weise wie BERTHELOT einen sehr einfachen Apparat, um die Condensationswärme der Substanzen bei normalem Druck in einem Wassercalorimeter zu messen, wobei er namentlich die vorzeitige Condensation der Dämpfe vermied. Er stellte mit diesem Apparat eine Untersuchung über eine grosse Zahl von Substanzen zwischen dem Barometerstand 750·5 und 765·4 bei ihren normalen Siedetemperaturen an. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten.

Verdampfungswärmen r_1 bei normaler Siedetemperatur.

	Ester-					
	Formiat	Acetat	Propionat	Butirat	Isobutirat	Valerat
Methyl . .	—	93·95	84·15	77·25	75·5	69·95
Aethyl . .	92·15	83·05	77·1	71·5	69·2	64·65
Propyl . .	85·25	77·3	71·5	66·2	63·9	61·2
Isobutyl . .	77·0	66·9	66·0	61·9	59·95	57·85
Isoamyl .	71·65	66·35	63·05	59·4	57·65	56·2

Aromatische Stoffe.

	Benzol	Toluol	Aethylbenzol	Metaxylol	Propylbenzol	Mesitylen	Pseudocumol	Cymol
$r_1 =$	93·45	83·55	76·4	78·25	71·75	71·75	72·8	66·3

DIETERICI [13]) liess Wasser unter niederem Druck direkt aus einem Eiscalorimeter verdampfen, und fand die Verdampfungswärme des Wassers bei 0° $r_0 = 596\cdot8$

[1]) BERTHELOT, Annales de Chim. et phys. (5) 6, pag. 145. 1875.
[2]) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 118, 122. 1876.
[3]) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 529. 1877.
[4]) BERTHELOT, Compt. rend. 88, pag. 52. 1879.
[5]) BERTHELOT, Compt. rend. 89, pag. 119. 1879.
[6]) BERTHELOT, Compt. rend. 90, pag. 1510. 1880.
[7]) BERTHELOT. Compt. rend. 93, pag. 118. 1881.
[8]) BERTHELOT u. OGIER, Compt. rend. 92, pag. 669, 769. 1881.
[9]) BERTHELOT u. OGIER, Ann. chim. phys. (5) 30, pag. 382, 400, 410. 1883.
[10]) OGIER, Compt. rend. 92, pag. 922. 1881.
[11]) OGIER, Compt. rend. 96, pag. 646. 1883.
[12]) SCHIFF, LIEBIG. Ann. 234, pag. 338. 1886.
[13]) DIETERICI, WIED. Ann. 37, pag. 494. 1889.

während sich aus der REGNAULT'schen Formel 606·7, aus der WINKELMANN'schen 589·5 ergiebt. Dabei ist die DIETERICI'sche Zahl angegeben in mittleren Calorien ($\frac{1}{100}$ der Wärmemenge, welche 1 *gr* Wasser von 0° auf 100° bringt), während, wie erwähnt, die REGNAULT'sche Calorie diejenige ist, welche 1 *gr* Wasser von 15° um einen Grad erhöht.

13) In derselben Weise benutzte H. JAHN[1]) das Eiscalorimeter, indem er für eine Reihe von organischen Substanzen die Verdampfungswärme bei 0° dadurch bestimmte, dass er sie aus einem Eiscalorimeter durch erniedrigten Druck verdampfen liess. Seine Zahlen sind folgende:

Methylalkohol $r_0 = 292·22$	Aethylformiat $r_0 = 113·25$	Pentan . . $r_0 = 74·89$
Aethylalkohol $r_0 = 229·04$	Propylformiat $r_0 = 105·37$	Hexan . . $r_0 = 89·16$
Aethylenchlorid $r_0 = 85·40$	Methylacetat . $r_0 = 113·89$	Hexylen . $r_0 = 92·76$
Aethyliden-chlorid . . $r_0 = 76·77$	Aethylacetat . $r_0 = 102·14$	
	Benzol (fest) $r_0 = 136·72$	
	Benzol (flüssig) $r_0 = 107·63$	

Die Werthe $\frac{r_0}{\sqrt{k}} \frac{k-1}{k-2} \frac{1}{d}$ sollen sich nahezu constant $= c$ erweisen, worin d die Dichtigkeit der Flüssigkeit, k die Dielektricitätsconstante ist, thun das aber durchaus nicht.

LIEBETANZ[2]) hat mit dem Eiscalorimeter für einige Gemische von Alkohol und Wasser die Verdampfungswärme bestimmt.

14) Eine neue Methode zur Messung der Verdampfungswärmen ergab sich dadurch, dass fast gleichzeitig entsprechend dem Eiscalorimeter von verschiedenen Seiten Dampfcalorimeter construirt wurden. Solche wurden bekanntlich von JOLY[3]), BUNSEN[4]), NEESEN[5]) in etwas verschiedener Weise ausgeführt.

Ein solches Dampfcalorimeter wurde von WIRTZ[6]) zur Messung der Verdampfungswärmen bei normalem Druck in der Weise benutzt, dass er in dem Calorimeter selbst abgewogene Mengen der Flüssigkeiten verdampfen liess. Die Methode ergiebt direkt nicht die ganze Gesammtwärme, auch nicht die Verdampfungswärme, sondern eine Wärmemenge, aus der man, wenn man die specifische Wärme der Flüssigkeit kennt, sowohl r als λ berechnen kann. Auf diese Weise fand WIRTZ:

Substanz	r_1	λ_1	Substanz	r_1	λ_1
Aceton	125·28	155·26	Tetrachlorkohlenstoff.	46·35	61·96
Aethyläther	88·39	106·99	Chloroform . . .	58·49	72·82
Aethylalkohol . . .	205·07	254·67	Aethylacetat . . .	84·28	125·62
Bromäthyl	60·37	68·45	Methylalkohol . . .	267·48	307·01
Benzol	92·91	127·95	Schwefelkohlenstoff .	83·81	94·78

Die Zahlen sind fast durchweg kleiner als die der anderen Beobachter.

Von NEESEN[7]) ist auch eine Messung von Verdampfungswärmen, offenbar

[1]) H. JAHN, OSTW. Zeitschr. 11, pag. 787. 1893.
[2]) LIEBETANZ, Inaug.-Dissert. Breslau 1892, Beibl. 17, pag. 551.
[3]) JOLY, Proc. Roy. Soc. 41, pag. 352. 1886.
[4]) BUNSEN, WIED. Ann. 31, pag. 1. 1887.
[5]) NEESEN, WIED. Ann. 39, pag. 131. 1896.
[6]) WIRTZ, WIED. Ann. 40, pag. 438. 1890.
[7]) NEESEN, WIED. Ann. 45, pag. 821. 1892.

mit dem Dampfcalorimeter, angezeigt, aber, wie es scheint, nicht ausführlich publicirt worden[1]).

II. Verdampfungswärme verflüssigter Gase.

15) Die Verdampfungswärme verflüssigter Gase ist meistens nur in einzelnen speciellen Fällen und zwar gewöhnlich je für eine einzige Temperatur untersucht. REGNAULT[2]) hatte eine ausführliche Untersuchung für eine grössere Anzahl von verflüssigten Gasen vollendet und hatte auch seine Beobachtungen schon redigirt, als die Belagerung von Paris durch die deutschen Armeen eintrat. Trotz der Fürsorge und Bemühungen, welche sich Kronprinz FRIEDRICH WILHELM gab, um diese Schätze zu erhalten, wurden die Apparate und Papiere von REGNAULT grösstentheils zerstört, worüber dieser an der angeführten Stelle einen ergreifenden Bericht giebt. Aus einigen geretteten Papieren konnte er seine Resultate über Ammoniak und Chlormethyl reproduciren, diejenigen über die schweflige Säure, über den Methyläther und über Schwefelwasserstoff sind verloren. Für die Kohlensäure hatte er seine Resultate schon vorher[3]) veröffentlicht. Was er bestimmte, war nicht direkt die Verdampfungswärme r, noch die Gesammtwärme λ, sondern eine Wärmemenge r', die folgendermaassen definirt ist:

Wenn 1 *gr* flüssiger Kohlensäure bei der Temperatur t und dem zugehörigen Druck P sich in Dampf verwandelt und dieser Dampf sich (gesättigt) zur Temperatur $\frac{t+t'}{2}$ mit dem zugehörigen Druck P' abkühlt, so ist r' die dabei von der Kohlensäure aufgenommene Wärme. Es war nun

$r' =$	49·319	46·204	47·873 cal.
für $P' =$	38416·0	40430·0	39657·0 *mm*
Dabei war $t =$	15·627	17·575	16·751
$\frac{t+t'}{2} =$	13·576	15·772	15·009.

Es ist also, da $\frac{t+t'}{2}$ wenig von t abweicht, r' nahezu gleich der Verdampfungswärme bei $\frac{t+t'}{2}$.

Die Gesammtwärme in dem oben citirten Sinne lässt sich nur durch einige unbewiesene Nebenannahmen daraus berechnen; sie ist

$$\lambda = 45·93 \quad 50·25 \quad 51·06.$$

Ebenso war für Ammoniak

$r' =$	293·8	292·4	297·5	290·3	292·4	293·2	298·0
$\lambda =$	256·9	259·9	264·0	255·6	257·0	256·5	261·8
für $P' =$	4276·9	5525·7	5616·3	5055·0	4890·0	4692·0	4742·0
und $\frac{t+t'}{2} =$	10·90	15·529	16·00	12·94	11·90	10·725	11·04

[1]) Während des Druckes dieses Aufsatzes erschienen einige Arbeiten über die Verdampfungswärme, die hier nur citirt, aber nicht mehr im Text berücksichtigt werden können, nämlich: GRIFFITHS und Miss MARSHALL, the latent heat of evaporation of benzene, Phil. mag (5), 41, pag. 1. 1896. — Miss MARSHALL und W. RAMSAY, A method of comparing directly the heats of evaporation of different liquids at their Boiling-points, Phil. mag. (5) 41, pag. 38. 1896. — LONGUININE, sur la chaleur de vaporisation, Ann. chim. phys. (7) 7. Febr. 1896.

[2]) REGNAULT, Ann. chim. phys. (4) 24, pag. 375. 1871.

[3]) REGNAULT, Expériences III, pag. 925. 1870.

	$r' =$	297·3	299·9	301·9	297·4	297·7
	$\lambda =$	260·2	262·5	265·6	262·0	258·2
für	$P' =$	4592·0	4492·0	4743·0	4994·0	4230·0
und	$\frac{t+t'}{2} =$	10·15	9·52	10·99	12·60	7·80.

Endlich ergab sich für Chlormethyl

	$r' =$	89·73	87·73	90·44 cal.
	$\lambda =$	100·79	98·66	100·81
für	$P' =$	1040·0	1000·0	1082·0
und	$\frac{t+t'}{2} =$	21·169	20·081	22·252.

16) Eine einfache Methode, um die Verdampfungswärme condensirter Gase zu messen, ist von FAVRE und SILBERMANN[1]) schon 1853 angegeben und von FAVRE[2]) 1874 benutzt worden. Sie besteht darin, dass das condensirte Gas frei unter Atmosphärendruck aus einem Gefäss verdampft, welches sich in dem Calorimeter befindet. Man beobachtet die fortlaufende Temperaturabnahme des Calorimeters und man sammelt das verdampfte Gas und hat dadurch die nothwendigen Angaben, um die Verdampfungswärme r_1 bei der normalen Siedetemperatur zu bestimmen. Auf diese Weise fanden FAVRE und SILBERMANN für schweflige Säure (Siedetemperatur — 10·08) $r_1 = 94·56$ cal. Nachher fand FAVRE allein dafür bloss $r_1 = 88·3$. Ferner fand er für Stickoxydul ($t = -87·9$) $r_1 = 101·0$ cal. feste Kohlensäure ($t = -78·2$) $r_1 = 142·2$ cal., für letztere also eine fast dreimal so grosse Zahl, als sie REGNAULT bei $t = +13$ gefunden hatte.

17) Dagegen bestimmte nachher CHAPPUIS[3]) die Verdampfungswärmen einiger condensirter Gase direkt bei 0°, indem er sie in einem Eiscalorimeter verdampfen liess. Er fand auf diese Weise

Chlormethyl	$r_0 = 96·9$	Kohlensäure	$r_0 = 56·25$
Schweflige Säure	$r_0 = 91·7$	Cyan	$r_0 = 103·0$.

Da bei der kritischen Temperatur $r = 0$ sein muss, so würde man, wenn man annehmen könnte, dass sich r linear mit der Temperatur ändert, daraus den Verlauf der Verdampfungswärmen finden können. Man würde dann aber bei Kohlensäure für $t = +13°$ nur erhalten 32·6, statt des von REGNAULT beobachteten 46—49 und für $t = -78·2$ würde man 199·5 erhalten, statt der von FAVRE beobachteten 142·2 cal. Also nimmt die Verdampfungswärme nicht linear mit steigender Temperatur ab, wenn die Resultate richtig sind.

18) Die Frage, ob die Verdampfungswärme eines condensirten Gases thatsächlich bei der kritischen Temperatur 0 wird, wie sie es theoretisch werden soll, und überhaupt wie sich die Verdampfungswärme mit der Temperatur in der Nähe des kritischen Punktes ändert, ist von MATHIAS[4]) in Angriff genommen worden. Er löste die Frage dadurch, dass er ein Calorimeter von constanter Temperatur construirte. Er ersetzte nämlich in jedem Moment die Wärmemenge, welche das Wasser des Calorimeters an das verdampfende Gas abgab, dadurch, dass er Schwefelsäure in solchem Betrage in das Wasser eintropfen liess, dass

[1]) FAVRE und SILBERMANN, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 470. 1853.
[2]) FAVRE, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 209. 1874.
[3]) CHAPPUIS, Ann. chim. phys. (6) 15, pag. 498. 1888.
[4]) MATHIAS, Journ. de phys. (2) 9, pag. 449. 1890.

die Temperatur des Wassers sich nicht merklich änderte. So konnte er zwischen 0° und den kritischen Temperaturen eine Reihe Messungen anstellen.

Es ergab sich in der That eine rapide Abnahme von r, wenn man sich der kritischen Temperatur näherte. Es war z. B. bei der Kohlensäure

t	r (cal.)	t	r (cal.)
0	56·25	22·04	31·80
7·25	50·26	28·13	19·35
13·69	42·02	30·59	7·26
16·45	40·35	30·82	3·72

Die Gesammtheit seiner Beobachtungen für Kohlensäure stellte MATHIAS dar durch die Formel

$$r^2 = 118·485\ (31 - t) - 0·4707\ (31 - t)^2$$

eine Formel, deren Form von CAILLETET und MATHIAS[1]) zuerst vorgeschlagen wurde[2]).

In derselben Weise ergaben sich für Stickoxydul (kritischer Punkt 36·4°) folgende Werthe:

t	r	t	r
5·27	54·45	26·2	29·6
10·00	52·3	31·47	20·9
18·5	43·65		

Diese Beobachtungen wurden dargestellt durch

$$r^2 = 131·75\ (36·4 - t) - 0·928\ (36·4 - t)^2.$$

Für die schweflige Säure hatten CAILLETET und MATHIAS (l. c.) zwischen 0° und 20° Werthe gefunden, die sich darstellen liessen durch

$$r = 91·87 - 0·384\, t,$$

so dass bei 0° $r = 91·87$ wird, in guter Uebereinstimmung mit CHAPPUIS.

III. Beziehung der Verdampfungswärme zu anderen Grössen.

19) Die mechanische Wärmetheorie giebt direkt, ohne jede Vernachlässigung, zwei Beziehungen zwischen der Verdampfungswärme einer Substanz und anderen physikalischen Eigenschaften derselben, nämlich

$$1)\ \frac{dr}{dt} - c + h = \frac{r}{T}$$

$$2)\ r = \frac{T}{J}\frac{dP}{dT}(s - \sigma).$$

In der ersten Formel bedeutet c die specifische Wärme der Flüssigkeit, h die des gesättigten Dampfes (s. o. pag. 484), in der zweiten Formel bedeutet P den Druck, s das specifische Volumen des Dampfes, σ das der Flüssigkeit. Die erste Formel ist wegen der Schwierigkeit, h direkt zu messen, zur Prüfung nicht geeignet[3]). Die andere Formel ist, wenn s gemessen war, meistentheils bestätigt gefunden worden.

---

[1]) CAILLETET und MATHIAS, Journ. de phys. (2) 5, pag, 562. 1885.

[2]) TROUTON hat (Journ. de phys. (3) 2, pag. 271. 1893) aus den Zahlen von Amagat über P und s eine Bestätigung dieser Werthe für r gefunden.

[3]) PETTERSEN fand sie für Wasser bei Temperaturen unter 0° bestätigt. Ofvers. Vetensk. Forhandl. 37, No. 2, pag. 53. 1878, Beibl. 2, pag. 399.

Wenn man in der Formel (2) σ gegen s vernachlässigt, und für s (bei dem Druck P und der Temperatur T) das MARIOTTE'sche Gesetz annimmt, nämlich

$$sP = RT, \; s_0 P_0 = RT_0$$

setzt, also

$$s = \frac{RT}{P} = s_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0}$$

einführt und für $T_0 = 273°$, $P_0 = 1$ Atm. annimmt und statt s_0 setzt $\frac{1}{\delta_0 \cdot \mu}$, wo δ_0 das absolute Gewicht von 1 *ccm* H bei 0° und 1 Atm. und μ das Atomgewicht der Substanz ist, so wird

$$r\mu = \frac{P_0}{273\,\delta_0 J} \cdot \frac{T^2}{P} \frac{dP}{dT}.$$

Beim normalen Siedepunkt T_1 der Substanz, wo $P = 1$ Atm. $= P_0$ ist, ist also die Verdampfungswärme r_1

$$r_1 \mu = \frac{1}{273\,\delta_0 J} \; T_1^2 \left(\frac{dP}{dT}\right)_1.$$

Wenn sich für verschiedene Substanzen in der Nähe des normalen Siedepunkts $\left(\frac{dP}{dT}\right)$ nahezu gleichmässig ändert, so ergiebt sich daraus

$$\frac{r_1 \mu}{T_1^2} = const.$$

Diese Formel ist von BOUTY[1]) aufgestellt worden.

Schon vorher hatte TROUTON[2]) eine andere Relation aufgestellt, welche in derselben Bezeichnung lautet:

$$\frac{r_1 \mu}{T_1} = const,$$

wenn T_1 die normale Siedetemperatur, r_1 die dieser entsprechende Verdampfungswärme, μ das Molekulargewicht ist. Man erhält diese Formel ähnlich wie die BOUTY'sche, wenn man annimmt, dass für alle Flüssigkeiten nicht $\left(\frac{dP}{dT}\right)_1$ sondern $T_1 \left(\frac{dP}{dT}\right)_1$ nahezu constant ist.

TROUTON prüfte seine Formel an 24 Körpern und fand für alle Stoffe Werthe der Constanten zwischen 10·24 und 13·17. Nur bei Jod fand er nur die Hälfte, 6·41. Dieselbe Formel wurde nachher ausführlich von SCHIFF[3]) in überraschender Weise bestätigt gefunden. Er untersuchte, wie oben gezeigt, 37 organische Stoffe (Ester und aromatische Stoffe) und fand die Grösse $\frac{\mu r_0}{T_0}$ sehr constant. Ihr Werth schwankte nur zwischen 19·8 und 21·1. Dagegen fand er die BOUTY'sche Regel durchaus nicht bestätigt, was schon DE HEEN[4]) bemerkt hatte. Für Wasser wird die TROUTON'sche Constante 25·8. DE HEEN fand Werthe, die zwischen 20·6 und 26·3 schwanken. Die Constanz der Werthe bei SCHIFF hat übrigens nichts sehr Merkwürdiges, da die Grössen r_1 und T_1 selbst nicht sehr schwanken.

---

1) BOUTY, Journ. de phys. (2) 4, pag. 20. 1885.

2) TROUTON, Phil. mag. (5) 18, pag. 54. 1884; Beibl. 8, pag. 643.

3) SCHIFF, LIEB. Ann. 234, pag. 338. 1886.

4) DE HEEN, Bull. Ac. Belg. (3) 9, pag. 281. 1885.

21) Die TROUTON'sche Regel, obwohl sie recht nahe übereinstimmende Resultate in den meisten Fällen giebt, ist doch nur als eine empirische Formel ohne tiefere Begründung anzusehen. Eine theoretisch gerechtfertigte Beziehung ist dagegen die, welche VAN DER WAALS[1]) aus seiner Zustandsgleichung abgeleitet hat (s. o. pag. 496). Danach ist die Grösse

$$\frac{r\mu}{\vartheta} = const,$$

worin ϑ die kritische Temperatur der Substanz ist und worin die Verdampfungswärmen r für gleiche reducirte Temperaturen zu nehmen sind. VAN DER WAALS hat für die von REGNAULT untersuchten Substanzen, wie oben pag. 496 angeführt, eine angenäherte Constanz der Grösse $\frac{r\mu}{\vartheta}$ gefunden. Es seien ferner r_a und ρ_a die Verdampfungswärmen zweier Stoffe (mit den Molekulargewichten μ und ν und den kritischen Temperaturen t und ϑ) bei der reducirten Temperatur a und sie seien r_b und ρ_b bei der reducirten Temperatur b, so folgt:

$$\frac{r_a\mu}{t} = \frac{\rho_a\nu}{\vartheta}$$

$$\frac{r_b\mu}{t} = \frac{\rho_b\nu}{\vartheta},$$

also

$$\frac{r_a}{r_b} = \frac{\rho_a}{\rho_b}.$$

Daraus folgt, dass die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur für alle Substanzen dieselbe sein muss, falls man die Temperatur eben als reducirte Temperatur in Rechnung stellt. Diese Folgerung ist noch nicht geprüft worden.

22) Ausser diesen Beziehungen sind noch eine Reihe anderer von verschiedenen Autoren aufgestellt und zum Theil an den Beobachtungen erprobt worden. So leitet DE HEEN[2]) aus seiner Theorie der Flüssigkeiten ab, dass

$$C_l - C_g = 1{\cdot}333\,\alpha r,$$

worin C_l die specifische Wärme im flüssigen, C_g die im gasförmigen Zustand, α der Ausdehnungscoëfficient ist. Ferner ergiebt sich aus Betrachtungen von NADĖJDINE[3]), dass

$$\frac{r}{cp} = const$$

für alle Flüssigkeiten sein soll, wo p der Druck ist, unter dem die Verdampfung vor sich geht, c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist.

Andere theoretische Betrachtungen haben PUSCHL[4]), WALTER[5]), KRAJEWITSCH[6]), JÄGER[7]), ANTOINE[8]), BAKKER[9]) angestellt.

---

[1]) VAN DER WAALS, Continuität. Deutsch von ROTH. 1881.
[2]) DE HEEN, Ann. chim. phys. (6) 5, pag. 83. 1883.
[3]) NADEJDINE, Rep. Phys. 20, pag. 441. 1884; Beibl. 9, pag. 109.
[4]) PUSCHL, Wien. Ber. (2), pag. 75. 1877; 82, pag. 1102. 1881.
[5]) WALTER, WIED. Ann. 16, pag. 500. 1880.
[6]) KRAJEWITSCH, EXNER's Rep. 26, pag. 581. 1890.
[7]) JÄGER, Wien. Ber. 100, pag. 1122. 1891.
[8]) ANTOINE, Ann. chim. phys. (6) 26, pag. 426. 1892.
[9]) BAKKER, OSTWALD's Zeitschr. 10, pag. 558. 1892.

23) Eine merkwürdige Beziehung endlich hat TUMLIRZ[1]) gefunden. Die Verdampfungswärme einer Flüssigkeit unter normalem Druck ist nach ihm, wenn sie nicht in Calorien, sondern in Kilogrammetern gemessen wird, gleich dem Quadrat der Schallgeschwindigkeit in dem entwickelten Dampf. Da die Schallgeschwindigkeit

$$v = \sqrt{\frac{kp}{\rho}}$$

ist, so ist

$$v^2 = \frac{kp}{\rho} = \frac{kp}{s_0 d}(1 + 0{\cdot}00367\, t).$$

Darin ist d die Dichte des Dampfes (bezogen auf Luft), t die Siedetemperatur, s_0 die Dichte der Luft bei 0°, $k = \frac{c_p}{c_v}$. Trägt man Zahlenwerthe ein, so wird aus der behaupteten Beziehung

$$J r_1 = v^2 = \frac{kp}{s_0 d}(1 + 0{\cdot}00367\, t)$$

nun

$$r_1 = 184{\cdot}36\, \frac{k}{d}(1 + \alpha t).$$

Folgendes sind die Belege für diese merkwürdige Beziehung.

Substanz	k	d	t	r_1 berechnet	r_1 beobachtet
Wasser	1·326	0·62182	100	537·4	536·5
Phosphorchlorür .	1·1205	4·7464	73·8	55·35	52·00
Zinnchlorid . . .	1·089	8·9654	113·89	31·77	30·53
Aether	1·097	2·0036	34·97	89·24	89·96—91·11
Aceton	1·091	2·5573	56·4	121·4	129·70
Benzol	1·129	2·6942	80·4	100·03	92·73
Chloroform . . .	1·1205	4·1244	60·16	61·12	61·11
Schwefelkohlenstoff .	1·221	2·6258	46·2	100·20	84·82—105·68(?)[2])
Bromäthyl . . .	1·128	3·766	38·37	62·97	61·65
Chloräthyl . . .	1·127	2·2269	12·5	97·61	92·36
Aethylacetat . . .	1·072	3·04	76	83·12	92·6—112·02
Aethylalkohol . .	1·133	1·589	78·4	169·1	202—209 (?)
Terpentinöl . . .	1·0295	4·706	159·15	63·87	64·12

Da jedoch die Schallgeschwindigkeit mit wachsender Temperatur zunimmt, die Verdampfungswärme abnimmt, so ist diese numerische Uebereinstimmung trotzdem wohl nur ein Zufall. GRAETZ.

[1]) TUMLIRZ, Wien. Ber. 101, pag. 184. 1892.

[2]) REGNAULT giebt 84·82, PERSON 105·68!

Ungesättigte Dämpfe.

I. Allgemeines. Dampfdichte.

1) Wenn ein Dampf von einer Flüssigkeit getrennt wird und nun Volumenvergrösserungen oder Temperaturerhöhungen unterworfen wird, so bleibt er nicht mehr gesättigt, sondern wird ungesättigter oder überhitzter Dampf. Wird bei constanter Temperatur das Volumen des Dampfes vergrössert, so nimmt sein Druck ab, ähnlich wie es der Druck eines Gases thut. Wird umgekehrt ungesättigter Dampf bei constanter Temperatur comprimirt, so wächst sein Druck. Aber dieser wächst nur so lange, bis er gleich dem Druck P des gesättigten Dampfes (bei dieser Temperatur) geworden ist. Denn dann schlägt sich der Dampf in flüssiger Form nieder und hört auf, ungesättigter Dampf zu sein. Wird ferner ungesättigter Dampf bei constantem Volumen erhitzt, so steigt sein Druck angenähert nach dem MARIOTTE'schen Gesetz. Der Dampf ist dann überhitzt. Bei jeder Temperatur aber ist der Druck des überhitzten Dampfes kleiner als es der Druck des gesättigten Dampfes bei derselben Temperatur wäre. Der Zusammenhang zwischen Volumen v, Druck p und Temperatur T eines ungesättigten Dampfes ist in erster, aber wenig genügender, Annäherung durch das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz gegeben:

$$pv = RT.$$

Darin ist R eine Constante, die für jeden Dampf proportional der angewendeten Menge Substanz und umgekehrt proportional der Dampfdichte (bezogen auf Luft oder Wasserstoff) ist. Bezeichnet man mit m die angewendete Menge (in Kilogrammen), mit l die Dampfdichte (bezogen auf Luft) und misst man die Volumina in m^3, die Drucke in $\frac{kgr}{m^2}$, so ist

$$R = \frac{m \cdot 29\cdot27}{l}.$$

Bezeichnet man die Dampfdichte, bezogen auf Wasserstoff $H_2 = 2$, mit λ so ist ja $\lambda = 14\cdot44\, l$ und es wird dann einfach in runder Zahl

$$R = \frac{2m}{\lambda}.$$

2) Wenn für die Luft (resp. für H) die genaue Gültigkeit des MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetzes angenommen wird, so muss jeder Dampf, wenn er ebenfalls dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz genau folgt, eine bestimmte Zahl als Dampfdichte ergeben, bei welcher Temperatur t und bei welchem Druck resp. Volumen man ihn auch mit Luft vergleicht. Weicht aber der Dampf vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz ab, so muss seine Dampfdichte sich anders ergeben, je nach den Temperaturen und Drucken, bei denen man sie bestimmt.

Um constante Zahlen für die Dampfdichten zu erhalten, ist es nothwendig, die Dämpfe in erheblich überhitztem Zustand zu untersuchen, da die Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes um so mehr zutrifft, je weiter der Dampf von der Sättigung entfernt ist.

Die Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte sind Bd. I, pag. 148, angegeben. In der That liefern diese Methoden auch für die meisten Substanzen constante Werthe für l, unabhängig davon, bei welcher Temperatur und bei

welchem Volumen die Dämpfe untersucht werden, falls man nur die eben angegebene Bedingung einhält.

3) Falls man Abweichungen von der Constanz bemerkt, so können diese entweder darauf beruhen, dass das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz nicht erfüllt ist, oder dass der Dampf nicht in allen Zuständen aus denselben Molekülen zusammengesetzt ist, sondern Dissociationen oder Aggregationen erleidet. In der That treten beide Umstände auf. Man bezeichnet diejenigen Körper, welche diese Erscheinungen zeigen, als Körper mit anomaler Dampfdichte. Diese Körper zeigen nicht nur variable Dampfdichten, sondern sie geben auch stets zu grosse Werthe für dieselben. Die Dampfdichten, bezogen auf $H = 1$, müssen ja dem Molekulargewicht der Körper nach dem AVOGADRO'schen Gesetz gleich sein. Nun hatte zunächst BINEAU[1]) gezeigt, dass einige Dampfdichten, namentlich von Essigsäure, Phosphor- und Ammoniaksalzen (z. B. Salmiak) stets zu grosse Werthe ergeben und dass diese mit steigendem Druck in einem Maasse zunehmen, welches nicht auf Abweichungen vom MARIOTTE-schen Gesetz zurückzuführen schien. Es wurde daher bald darauf von CANNIZZARO, KOPP, KEKULÉ[2]) (1857—1858) die Hypothese aufgestellt, dass diese anomalen Dampfdichten durch Dissociation der Dämpfe zu erklären seien, gegen welche Ansicht sich aber DEVILLE[3]) aussprach. Eine grosse Anzahl weiterer Substanzen mit abnormer Dampfdichte untersuchten CAHOURS[4]) und WÜRTZ[5]). Es seien unter diesen das Phosphorpentachlorid, das Bromamylen und das Chloralhydrat genannt. Alle diese anormalen Dampfdichten lassen sich durch einen Zerfall der Moleküle in Theilmolekeln erklären, obwohl diese Erklärung nicht die einzig mögliche ist.

Während nämlich HORSTMANN[6]) die Annahme des Zerfalls in Theilmoleküle zur Erklärung der abnormen Dampfdichten sorgfältig durchführte, nahm NAUMANN[7]) an, dass nicht mehr Moleküle, sondern Moleküle mit grösserem Gewicht, Doppelmoleküle oder mehrfache Moleküle die grössere Dampfdichte erzeugen. Aus der Beobachtung der Dampfdichte allein ist dieses Dilemma nicht zu entscheiden. Weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand s. u.

4) Eine besondere Bedeutung hat die Frage nach der Dampfdichte der Körper und nach ihrer Veränderlichkeit dadurch gewonnen, dass sie auf elementare Körper in Dampfform angewendet wurde. So fanden MENSCHING und V. MEYER[8]) aus der Dampfdichte, dass Zink einatomig ist. Joddampf zeigte veränderliche Dampfdichte und die Untersuchungen namentlich von V. MEYER und CRAFTS[9]) zielen darauf hin, die etwaige Zusammengesetztheit des Jods zu constatiren. Dieselben Untersuchungen stellte BILTZ für den Schwefeldampf[10]) an.

Diese mehr chemischen Fragen können hier nur erwähnt werden.

---

[1]) BINEAU, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 226. 1845.

[2]) LOTHAR MEYER, Moderne Theorieen der Chemie, pag. 71. 1876.

[3]) DEVILLE, Compt. rend. 56, pag. 733. 1863.

[4]) CAHOURS, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 373. 1847.

[5]) WÜRTZ, LIEB. Ann. 135, pag. 315. 1865.

[6]) HORSTMANN, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 51, 1868.

[7]) NAUMANN, LIEB. Ann. 155, pag. 325. 1871.

[8]) MENSCHING u. V. MEYER, Chem. Ber. 19, pag. 3295. 1886.

[9]) CRAFTS u. MEYER, Compt. rend. 92, pag. 39. 1881. — FRIEDEL u. CRAFTS, Compt. rend. 106, pag. 1764. 1888; 107, pag. 301. 1888.

[10]) BILTZ, Chem. Ber. 21, pag. 2013. 1888.

s Verhalten der Dämpfe in Bezug auf die Gesetze von MARIOTTE und GAY-LUSSAC.

Nachdem REGNAULT für einige Gase die Abweichungen vom MARIOTTE-ᴊSSAC'schen Gesetz experimentell genau festgestellt hatte, zeigte er[1]), dass :rdampf in niedrigen Temperaturen (30—55°) sich erst dann wie ein Gas e, wenn der Druck nur 0·8 von dem Maximaldruck für die betreffende ıatur betrage. Andere Versuche von BINEAU[2]) (an Essigsäure, Ameisen-Schwefelsäure), CAHOURS[3]), HIRN[4]) (an Wasser), HORSTMANN[5]) (an Schwefelstoff und Aether) zeigten ebenfalls starke Abweichungen vom MARIOTTE-Gesetz an. HERWIG[6]) stellte in einer ausführlichen Untersuchung bei ver-:nen Temperaturen Messungen über den Zusammenhang zwischen p und v die Substanzen: Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Wasser, :hyl. Er bestimmte das Produkt pv vom Sättigungspunkt (PV) an, bis :h grossen Volumina, bei denen das Produkt constant ist ($p_1 v_1$), wo also ımpf dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt.

e Grösse $\frac{p_1 v_1}{PV}$ liess sich als proportional der Wurzel aus der absoluten ratur darstellen

$$\frac{p_1 v_1}{PV} = c\sqrt{T}$$

rar ergab sich die Constante c für alle 6 untersuchten Substanzen gleich

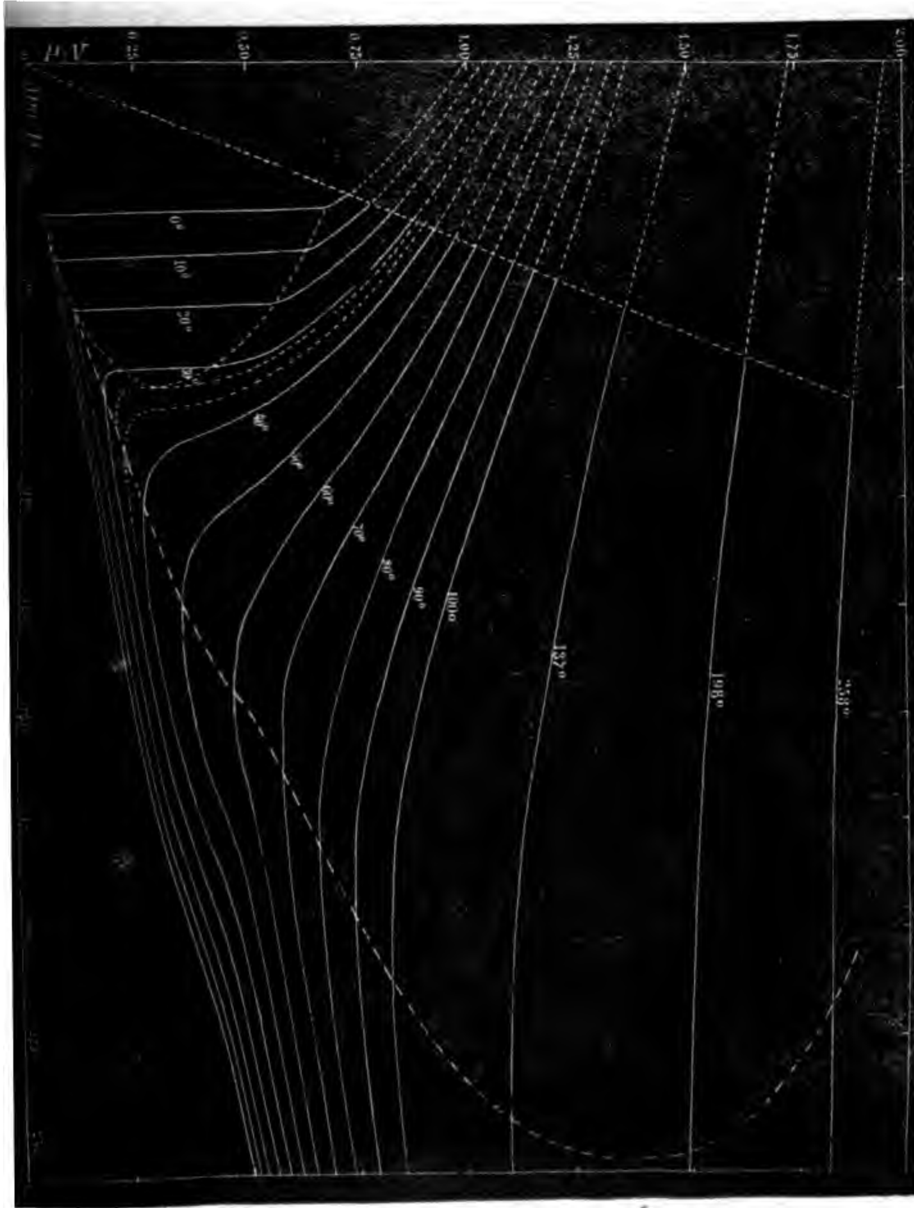
Indess ist die Richtigkeit dieser Beziehungen später widerlegt worden. emperaturintervall der HERWIG'schen Beobachtungen war klein (+ 8·0° 9°). SCHOOP[7]) fand später, dass die Constante c mit wachsender Tempe-ıbnimmt, während sie in dem von HERWIG benutzten Intervall sich auch s constant erwies. Noch grössere Abweichungen fand BATTELLI, der ein rosses Temperaturintervall benutzte, so dass die HERWIG'sche Beziehung ıls ungültig aufgegeben werden muss.

Eine systematische Untersuchung des Verhaltens der Dämpfe bis zu hohen raturen und Drucken wurde zunächst von ANDREWS[8]) an der Kohlensäure ommen, dem sich bald JANNSSEN[9]) mit einer entsprechenden Untersuchung ckoxyduls anschloss. Die weiteren Beobachtungen über Dämpfe oberhalb :ischen Punktes, also über Gase, sind in Bd. I, pag. 503 ff., angeführt worden. len daher hier nur die damals nicht behandelten Arbeiten besprochen ı. Die ausführlichsten Messungen rühren von RAMSAY und YOUNG und von LI her. Dieselben haben die Isothermen in vielen Fällen bis zur kriti-Temperatur verfolgt. AMAGAT, von dessen Untersuchungen schon Bd. I viel die Rede war, hat dieselben nun bis zu sehr hohen Drucken aus-t[10]) und zwar für Kohlensäure, Aethylen, Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff,

---

REGNAULT, Mémoires de l'Institut 26, pag. 700. 1862.
BINEAU, Compt. rend. 19, pag. 767. 1844.
CAHOURS, Compt. rend. 20, pag. 51. 1845.
HIRN, Théorie mécanique de la chaleur.
HORSTMANN, LIEB. Ann. Supplbd. 6, pag. 51. 1868.
HERWIG, POGG. Ann. 137, pag. 17. 1869.
SCHOOP, WIED. Ann. 12, pag. 569. 1881.
ANDREWS, Phil. mag. (5) 1, pag. 78. 1877.
JANNSSEN, Rep. Brit. Assoc. 1876, pag. 211.
AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 1. 1893.

man, dass pv vom Werthe 1 (bei 1 Atm.) an zuerst rapid abnimmt, die Kohlensäure wird dann sehr bald flüssig. Man sieht thatsächlich in Fig. 617, welche die Details bei tieferen Temperaturen deutlicher zeigt, bei 0° und überhaupt bis zur kritischen Temperatur vertikale gerade Linien, welche der Verflüssigung ent-



sprechen. Der allgemeine Charakter der Curven spricht sich erst bei Temperaturen über 31°, über der kritischen, aus. Nehmen wir also die Isotherme 50° in Fig. 616, so beginnt pv mit dem Werth 1·18 (bei 1 Atm.), sinkt rasch bis 0·38 bei weniger als 100 Atm., um dann wieder zu wachsen, den Anfangswerth 1·18 zwischen 500 und 600 Atm. zu erreichen, aber noch viel höhere Werthe anzu-

nehmen. Jede Curve pv hat so ein bestimmtes Minimum. Diese Minima werden um so flacher, je höher die Temperatur steigt. Bei sehr hohen Temperaturen nähern sich die Curven geraden Linien, welche der Abscissenaxe parallel sind. Bei Gültigkeit des MARIOTTE'schen Gesetzes müssten die Curven für pv natürlich alle solche Geraden darstellen.

Die Orte der Minima der einzelnen Isothermen sind in Fig. 616 durch eine punktirte Linie verbunden. Diese Curve geht zunächst zu höheren Drucken über, aber zwischen 137 und 198° krümmt sie sich wieder rückwärts. Deutlicher ist diese parabelförmige Curve noch in Fig. 617 zu sehen. Ihre Fortsetzung durch den flüssigen Theil benutzte WROBLEWSKI (s. u., ob mit Recht, ist mindestens zweifelhaft), um die Verflüssigungsdrucke und Temperaturen des Wasserstoffs zu bestimmen. In Fig. 617 sieht man noch eine punktirte parabelförmige Curve, zwischen 0° und der kritischen Temperatur. Sie begrenzt die geradlinigen Verflüssigungstheile der Curve. Dass sie Parabelform hat, ist von CAILLETET und MATHIAS (s. o.) zuerst behauptet worden.

In derselben Weise, wie es hier für die Kohlensäure von AMAGAT geschehen ist, lassen sich für alle untersuchten Substanzen die Curven zeichnen. Ihr Verlauf ist überall ziemlich derselbe. Ueber die Darstellung dieser Curven durch Formeln s. u.

8) Es sollen nun im Folgenden die Beobachtungsresultate zusammengestellt werden, soweit sie sich auf ein grösseres Intervall der Temperaturen und Drucke erstrecken, und zwar für folgende Substanzen:

A Kohlensäure	*H* Aethylen
B Luft	*I* Aether
C Sauerstoff	*K* Methylalkohol
D Schwefelkohlenstoff	*L* Aethylalkohol
E Stickstoff	*M* Propylalkohol
F Wasser	*N* Essigsäure
G Wasserstoff	

A. Kohlensäure.

9) AMAGAT[1]) hat in sorgfältigster Weise die Isothermen der Kohlensäure in den Grenzen der Temperatur 0° und 258° und in dem Druckintervall von 1 Atm. bis 1000 Atm. untersucht. In der folgenden Tabelle auf pag. 845 sind die Werthe von pv für alle untersuchten Temperaturen und Drucke angegeben. Dabei ist als Einheit des Druckes 1 Atm. genommen und als Einheit des Volumens dasjenige, welches 1 Kilo gasförmige Kohlensäure bei 0° und dem Druck einer Atmosphäre einnimmt. Daher ist $pv = 1$ für $t = 0°$ und $p = 1$ (Tabelle pag. 845).

10) Im Intervall von 1 bis 50 Atm. sind in dieser Tabelle keine Zahlen enthalten und auch in der nächsten Nähe der kritischen Temperatur, wo sich pv merkwürdig verhält, sind die Beobachtungen hierbei nicht sehr zahlreich. Die Ergänzungen für diese Umstände sind in der Tabelle auf pag. 846 gegeben, welche im Uebrigen ganz so eingerichtet ist, wie die erste. (Tabelle pag. 846.)

---

[1]) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 52. 1893.

Werthe von pv

p (Atm.)	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137°	198°	258°
1	1·0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0·1050	0·1145	0·6800	0·7750	0·8500	0·9200	0·9840	1·0480	1·0960	1·1580	1·2065	1·3800	—	—
75	0·1535	0·1630	0·1800	0·2190	0·6200	0·7470	0·8410	0·9180	1·9880	1·0515	1·1180	1·3185	1·6150	1·8670
100	0·2020	0·2130	0·2285	0·2550	0·3090	0·4910	0·6610	0·7770	0·8725	0·9535	1·0300	1·2590	1·5820	1·8470
125	0·2490	0·2620	0·2785	0·3000	0·3350	0·3950	0·5100	0·6430	0·7590	0·8580	0·9470	1·2050	1·5530	1·8310
150	0·2950	0·3090	0·3260	0·3460	0·3770	0·4190	0·4850	0·5750	0·6805	0·7815	0·8780	1·1585	1·5295	1·8180
175	0·3405	0·3550	0·3725	0·3930	0·4215	0·4570	0·5055	0·5730	0·6515	0·7410	0·8320	1·1230	1·5100	1·8095
200	0·3850	0·4010	0·4190	0·4400	0·4675	0·5000	0·5425	0·5955	0·6600	0·7315	0·8145	1·0960	1·4960	1·8040
225	0·4305	0·4155	0·4655	0·4875	0·5130	0·5425	0·5825	0·6285	0·6815	0·7460	0·8175	1·0835	1·4890	1·8035
250	0·4740	0·4900	0·5100	0·5335	0·5580	0·5865	0·6250	0·6670	0·7135	0·7690	0·8355	1·0810	1·4870	1·8060
275	0·5170	0·5340	0·5545	0·5775	0·6040	0·6330	0·6675	0·7070	0·7515	0·8015	0·8600	1·0885	1·4875	1·8115
300	0·5595	0·5775	0·5985	0·6225	0·6485	0·6765	0·7100	0·7485	0·7900	0·8375	0·8900	1·1080	1·4935	1·8200
350	0·6445	0·6640	0·6850	0·7090	0·7365	0·7650	0·7980	0·8325	0·8725	0·9135	0·9615	1·1565	1·5210	1·8465
400	0·7280	0·7475	0·7710	0·7950	0·8230	0·8515	0·8840	0·9180	0·9560	0·9960	1·3085	1·2175	1·5630	1·8830
450	0·8090	0·8310	0·8550	0·8800	0·9075	0·9365	0·9690	1·0035	1·0400	1·0775	1·1190	1·2880	1·6160	1·9280
500	0·8905	0·9130	0·9380	0·9630	0·9900	1·0210	1·0540	1·0880	1·1250	1·1600	1·2005	1·3620	1·6775	—
550	0·9700	0·9935	1·0200	1·0465	1·0740	1·1035	1·1370	1·1720	1·2085	1·2430	1·2830	1·4400	1·7450	—
600	1·0495	1·0730	1·0995	1·1275	1·1570	1·1865	1·2190	1·2540	1·2900	1·3265	1·3655	1·5180	1·8120	—
650	1·1275	1·1530	1·1800	1·2075	1·2375	1·2680	1·3010	1·3360	1·3725	1·4085	1·4475	1·5960	1·8835	—
700	1·2055	1·2325	1·2590	1·2890	1·3190	1·3500	1·3825	1·4170	1·4535	1·4900	1·5285	1·6760	1·9560	—
750	1·2815	1·3105	1·3395	1·3700	1·4000	1·4315	1·4640	1·4985	1·5335	1·5705	1·6100	1·7565	2·0330	—
800	1·3580	1·3870	1·4170	1·4475	1·4790	1·5105	1·5435	1·5780	1·6140	1·6505	1·6890	1·8355	2·1080	—
850	1·4340	1·4625	1·4935	1·5245	1·5570	1·5885	1·6225	1·6575	1·6925	1·7285	1·7680	1·9150	2·1860	—
900	1·5090	1·5385	1·5685	1·6000	1·6325	1·6650	1·6995	1·7345	1·7710	1·8075	1·8460	1·9940	2·2600	—
950	1·5830	1·6115	1·6430	1·6740	1·7065	1·7395	1·7745	1·8400	1·8470	1·8845	1·9230	2·0720	2·3350	—
1000	1·6560	1·6850	1·1760	1·7480	1·7800	1·8140	1·8475	1·8840	1·9210	1·9590	1·9990	2·0720	—	—

Werthe von pv

p Atm.	0°	10°	20°	30°	32°	35°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
31	0·7380	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	0·7100	0·7860	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
34	0·6930	0·7750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	9·0750	0·7640	0·8350	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0·0790	0·7420	0·8170	0·8820	—	—	—	—	—	—		—	—
40	—	0·7050	0·7895	0·8590	0·8750	0·8920	0·9235	—	—	—	—	—	—
44	—	0·6490	0 7490	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0·1050	0·7380	0·8190	0·8350	0·8525	0·8880	0·9520	0·0110	1·0660	—	—	—
48	0·1050	—	0·7060	0·7930	—	—	0·8670	0·9330	0·9995	1·0520	—	—	—
50	—	0·1145	0·6800	0·7750	0·7920	0·8155	0·8525	0·9210	0·9840	1·0430	1·0980	1·1535	1·2070
53	—	—	0·6370	0·7460	—	—	0·8300	0·9020	0·9680	1·0280	1·0850	1·1420	1·1960
55	—	—	0·6020	0·7260	0·7455	0·8720	0·8135	0·8890	0·9570	1·0185	1·0760	1·1240	1·1785
56	—	—	0·5800	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
57	—	—	0·1480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	0·1520	0·6680	0·6935	0·7245	0·7720	0·8555	0·9285	0·9940	1·0540	1·1130	1·1710
65	—	—	—	0·5950	0·6290	0·6690	0·7260	0·8200	0·8990	0·9690	1·0325	1·0930	1·1530
68	—	—	—	0·5350	0·5780	0·6310	0·6950	0·7970	0·8810	0·9530	1·0190	1·0810	1·1420
70	—	—	—	0·4800	0·5400	0·6020	0·6730	0·7820	0·8685	0·9430	1·0100	1·0730	1·1350
71	—	—	—	0·2350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
72	—	—	—	0·2230	0·4910	—	—	—	—	—	—	—	—
73	—	—	—	—	0·4600	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	—	—	0·2190	0·4050	0·5310		—	—	—	—	—	—
74·5	—	—	—	—	0·3400	—	—		—	—	—	—	—
75	—	—	—	0·2190	0·2680	0·5100	0·6130	0·7410	0·8360	0·9170	0·9880	1·0535	1·1180
76	—	—	—	—	0·2495	0·4850	—	—	—	—	—	—	—
78	—	—	—	0·2205	0·2410	0·4200	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	0·2225	—	0·3180	0·5400	0·7000	0·8030	0·8900	0·9660	1·0335	1·1005
82	—	=	—	—	—	0·2810	0·5030	—	—	—	—	—	—
85	—	—	—	—	—	0·2670	0·4350	0·6510	0·7690	0·8630	0·9425	1·0135	1·0835
90	—	—	—	—	—	0·2650	0·3410	0·5990	0·7340	0·8350	0·9190	0·9935	1·0655
95	—	—	—	—	—	—	0·3140	0·5460	0·6980	0·8660	0·8960	0·9735	1·0480
100	—	—	—	—	—	—	0·3090	0·4910	0·6610	0·7770	0·8720	0·9540	1·0305
110	—	—	—	—	—	—	0·3130	0·4170	0·5880	0·7210	0·8249	0·9140	0·9970

B. Luft.

11) AMAGAT[1]) hat für Luft die Isothermen bei 0·0°; 15·70°; 99·40°; 200·4° in m Druckintervall von 1 bis 1000 Atm. bestimmt. In der folgenden Tabelle id die Produkte pv und v selbst zugegeben, wobei als Einheit des Volumens sjenige gilt, welches 1 Kilo Luft bei 0° und 1 Atm. einnimmt.

Werthe von pv und v.

	0·0°		15·70°		99·40°		200·4°	
p Atm.	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9730	0·009730	1·0460	0·010460	1·4030	0·014030	—	—
150	0·9840	0·006560	1·0580	0·007053	1·4310	0·009540	1·8430	0·001229
200	1·0100	0·005050	1·0855	0·005427	1·4670	0·007335	1·8860	0·009430
250	1·0490	0·004196	1·1260	0·004504	1·5110	0·006044	1·9340	0·007736
300	1·0975	0·003658	1·1740	0·003913	1·5585	0·005194	1·9865	0·006622
350	1·1540	0·003297	1·2250	0·003500	1·6085	0·004596	2·0410	0·005831
400	1·2145	0·003036	1·2835	0·003209	1·6625	0·004156	2·0960	0·005240
450	1·2765	0·002837	1·3460	0·002991	1·7200	0·003822	2·1530	0·004785
500	1·3400	0·002680	1·4110	0·002822	1·7815	0·003563	2·2110	0·004422
550	1·4040	0·002553	1·4740	0·002680	1·8440	0·003353	2·2700	0·004127
600	1·4700	0·002450	1·5375	0·002563	1·9060	0·003177	2·3300	0·003883
650	1·5365	0·002363	1·6015	0·002464	1·9670	0·003026	2·3900	0·003677
700	1·6020	0·002288	1·6670	0·002381	2·0300	0·002900	2·4515	0·003502
750	1·6690	0·002225	1·7340	0·002312	2·0930	0·002790	2·5130	0·003351
800	1·7345	0·002168	1·8000	0·002250	2·1555	0·002694	2·5750	0·003219
850	1·7990	0·002116	1·8655	0·002194	2·2180	0·002609	2·6370	0·003102
900	1·8640	0·002071	1·9300	0·002144	2·2830	0·002537	2·7000	0·003000
950	1·9280	0·002030	1·9960	0·002101	2·3490	0·002473	2·7640	0·002903
1000	1·9920	0·001992	2·0600	0·002060	2·4150	0·002415	2·8280	0·002828

12) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 34) für die 3 Temperaturen 0°, ·7°, 45·10° die Isothermen der Luft bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. :obachtet. Für die Temperatur 0° ist in folgender Tabelle sowohl pv wie v lbst, für die beiden anderen Temperaturen bloss v (in den oben bezeichneten inheiten) angegeben.

Werthe von pv und v.

p Atm.	0°		15·7°	45·10°
	pv	v	v	v
1	1·0000	1·00000	—	—
100	0·9730	0·0097300	—	—
200	1·0100	0·0050300	—	—
300	1·0975	0·0036580	—	—
400	1·2145	0·0030360	—	—
500	1·3400	0·0026800	—	—
600	1·4700	0·0024500	—	—
700	1·6037	0·0022910	0·0023840	0·00
800	1·7368	0·0021710	0·0022515	0·0023875

[1]) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 40. 1893.

p Atm.	0°		15·7°	45·10°
	pv	v	v	v
900	1·8675	0·0020750	0·0021470	0·0022710
1000	1·9990	0·0019990	0·0020615	0·0021765
1100	2·1329	0·0019390	0·0019920	0·0020970
1200	2·2596	0·0018830	0·0019330	0·0020300
1300	2·3842	0·0018340	0·0018800	0·0019700
1400	2·5081	0·0017915	0·0018340	0·0019170
1500	2·6310	0·0017540	0·0017935	0·0018715
1600	2·7528	0·0017205	0·0017570	0·0018325
1700	2·87385	0·0016905	0·0017250	0·0017965
1800	2·9916	0·0016620	0·0016950	0·0017625
1900	3·1103	0·0016370	0·0016680	0·0017330
2000	3·2260	0·0016130	0·0016430	0·0017050
2100	3·34005	0·0015905	0·0016290	0·0016785
2200	3·4540	0·0015700	0·0015980	0·0016640
2300	3·56615	0·0015505	0·0015780	0·0016325
2400	3·6804	0·0015335	0·0015595	0·0016120
2500	3·79125	0·0015165	0·0015420	0·0015935
2600	3·9000	0·0015000	0·0015250	0·0015755
2700	4·00815	0·0014845	0·0015100	0·00 5575
2800	4·1146	0·0014695	0·0014950	0·0015410
2900	4·2195	0·0014550	0·0014805	0·0015250
3000	4·3230	0·0014410	0·0014660	0·0015095

13) WITKOWSKI[1]) hat für Luft bis zur tiefen Temperatur —145° den Ausdehnu coëfficienten bei constantem Druck gemessen. Nach dem Bericht in den blättern soll der Ausdehnungscoëfficient bei jeder Temperatur mit wachsen Druck bis zu einem Maximum wachsen und dann wieder abnehmen. Aus den angeführten Zahlen geht dieses Verhalten aber durchaus nicht hervor. Die Grösse pv soll ein Minimum haben für folgende Werthe vo und t

$t = 100°$	$p < 10$ Atm.	$t = -78·5°$	$p = 123$ Atm.
$t = +16°$	$p = 79$ „	$t = -103·5°$	$p = 106$ „
$t = 0°$	$p = 95$ „	$t = -130°$	$p = 66$ „
$t = -35°$	$p = 115$ „	$t = -135°$	$p = 57$ „

Es würde dieses Verhalten dem oben pag. 844 aus den AMAGAT'schen Be achtungen erschlossenen Satz entsprechen, dass die Curve der Minima, we man von tiefen Temperaturen ausgeht, zunächst immer höhere Drucke erreic dann aber wieder sich rückwärts zu abnehmenden Drucken krümmt.

C. Sauerstoff.

14) AMAGAT[2]) hat für Sauerstoff die Isothermen bei 0°, 15·65°, 99·50°, 199 zwischen den Drucken 1 Atm. und 1000 Atm. bestimmt. Im Folgenden sind c Werthe von pv und v angegeben. Dabei ist die Einheit des Druckes 1 Atn die Einheit des Volumens ist dasjenige, welches 1 Kilo Sauerstoff bei 0° u 1 Atm. Druck einnimmt, sodass $pv = 1$ ist für $t = 0$ und $p = 1$ Atm.

[1]) WITKOWSKI, Extrait du Bull. de l'Acad. de Crac. Mai 1891, pag. 181, Beibl. pag. 176.

[2]) AMAGAT, Ann. chim. phys. (2) 29, pag. 37. 1893.

Werthe von pv und v.

p Atm.	0·0°		15·65°		99·50°		199·5°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9266	0·009265	1·0045	0·014005	1·3750	0·013750	—	—
150	0·9135	0·006090	0·9920	0·006613	1·3820	0·009213	1·8000	0·012000
200	0·9140	0·004570	0·9945	0·004972	1·4000	0·007000	1·8190	0·009095
250	0·9315	0·003726	1·0143	0·004054	1·4240	0·005696	1·8500	0·007400
300	0·9624	0·003208	1·0420	0·003473	1·4530	0·004843	1·8850	0·006283
350	1·0040	0·002869	1·0800	0·003086	1·4900	0·004257	1·9220	0·005491
400	1·0515	0·002629	1·1250	0·002812	1·5320	0·003830	1·9610	0·004902
450	1·1025	0·002450	1·1750	0·002611	1·5560	0·003502	2·0040	0·004453
500	1·1560	0·002312	1·2270	0·002454	1·6220	0·003244	2·0500	0·004100
550	1·2120	0·002204	1·2815	0·002330	1·6690	0·003035	2·0950	0·003809
600	1·2690	0·002115	1·3370	0·002228	1·7200	0·002367	2·1470	0·003570
650	1·3275	0·002042	1·3940	0·002144	1·7725	0·002727	2·1910	0·003371
700	1·3855	0·001979	1·4515	0·002072	1·8270	0·002610	2·2415	0·003202
750	1·4440	0·001925	1·5080	0·002012	1·8810	0·002508	2·2920	0·003056
800	1·5030	0·001879	1·5660	0·001957	1·9340	0·002417	2·3430	0·002929
850	1·5614	0·001841	1·6240	0·001911	1·9875	0·002338	2·3950	0·002812
900	1·6200	0·001800	1·6820	0·001869	2·0415	0·002268	2·4465	0·002718
950	1·6780	0·001766	1·7400	0·001831	2·0960	0·002206	2·4980	0·002629
1000	1·7355	0·001735	1·7980	0·001758	2·1510	0·002151	—	—

15) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 32) für die beiden Temperaturen 0° 15·6° die Werthe von v bestimmt in dem enormen Intervall von 1 Atm. 3000 Atm. Für die Temperatur 0° ist im Folgenden das Produkt pv und v st (in den oben angegebenen Einheiten), für die Temperatur 15·6° bloss v eführt.

Werthe von pv und v.

p Atm.	0°		15·6°	p Atm.	0°		15·6°
	pv	v	v		pv	v	v
1	1·0000	1·0000000	—	1600	2·3960	0·0014975	0·0015400
100	0·9265	0·0092650	—	1700	2·5024	0·0014720	0·0015135
200	0·9140	0·0045700	—	1800	2·6073	0·0014485	0·0014885
300	0·9625	0·0032080	—	1900	2·7103	0·0014270	0·0014650
400	1·0515	0·0026200	—	2000	2·8160	0·0014080	0·0014440
500	1·1570	0·0023140	—	2100	2·9190	0·0013900	0·0014240
600	1·2702	0·0021170	0·0022280	2200	2·0217	0·0013735	0·0014060
700	1·3867	0·0019510	0·0020750	2300	3·1234	0·0013580	0·0013900
800	1·5040	0·0018800	0·0019590	2400	3·2244	0·0013435	0·0013740
900	1·6200	0·0018000	0·0018710	2500	3·32375	0·0013295	0·0013600
1000	1·7360	0·0017360	0·0018000	2600	3·4229	0·0013165	0·0013460
1100	1·8502	0·0016820	0·0017400	2700	3·5208	0·0013040	0·0013220
1200	1·9620	0·0016350	0·0016890	2800	3·6176	0·0012920	0·0013195
1300	2·0722	0·0015940	0·0016450	2900	3·7120	0·0012800	0·0013070
1400	2·1798	0·0015570	0·0016050	3000	—	—	0·0012910
1500	2·2890	0·0015260	0·0015710				

D. Schwefelkohlenstoff.

16) BATELLI[1]) hat die Isothermen für Schwefelkohlenstoffdampf innerhalb weiter Grenzen der Temperatur und des Drucks bestimmt. Seine Resultate lassen sich gut darstellen mit der etwas modificirten Formel von CLAUSIUS,

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{m T^{-\mu} + n T^{\nu}}{(v + \beta)^2},$$

in welcher, wenn die Drucke in *mm* Hg und die Volumina von 1 *gr* Substanz in *ccm* ausgedrückt werden, die Constanten folgende Werthe haben:

$R = 819·71$	$\mu = 0·32021$
$\alpha = 0·684$	$n = 95·877$
$\beta = 0·327$	$\nu = 1·9420.$
$m = 12868324$	

Die beobachteten zusammengehörigen Werthe von p, v, t $(= T - 273)$ sind folgende:

$t = -29·34^{\circ}$

p mm Hg	v in ccm
7·6	26310·2
9·7	20482·8

$t = -23·41$

p	v
24·9	8214·0
29·8	6831·2

$t = -14·01$

p	v
43·8	4836·02
52·5	4631·64
64·8	3256·31

$t = -8·34$

p	v
59·6	3641·52
67·8	3204·25
75·6	2865·71
86·4	2496·35

$t = -3·06$

p	v
84·0	2631·25
95·4	2320·38
103·0	2140·76
112·2	1959·83

$t = +3·23$

p	v
82·5	2741·44
90·9	2488·65
102·8	2202·34
114·6	1965·46
124·5	1804·83
132·5	1696·53
147·2	1521·33

$t = 8·26$

p	v
114·6	2001·32
132·4	1731·64
152·6	1500·49
162·6	1412·56
182·4	1251·33

$t = 12·48$

p	v
126·9	1837·43
143·6	1624·35
166·5	1396·35
180·1	1288·74
217·1	1066·20

$t = 16·37$

p	v
138·5	1703·20
164·2	1436·59
192·2	1225·27
229·3	1025·84
257·0	912·02

$t = 22·44$

p	v
168·5	1431·61
200·0	1206·26
221·6	1086·46
249·2	964·88
262·0	916·26
287·0	834·26
316·7	756·22
324·0	733·04

$t = 57·08$

p	v
216·5	1031·42
336·5	798·31
441·0	607·45
555·0	480·24
632·0	421·37
699·0	380·32
899·0	294·27
1029·0	256·48
1071·0	246·05

$t = 78·82$

p	v
396	720·26
548	520·32
714	398·32
982	287·75
1147	245·26
1358	206·21
1599	174·26
1828	152·41
2000	137·21

[1]) BATTELLI, Mem. dell. Acc. di Torino (2) 41, pag. 1. 1890; (2) 42, pag. 1. 1891

$t = 99·24$

p	v
416	726·35
724	416·21
1096	273·27
1346	221·35
1615	183·26
2153	136·21
2469	118·26
2864	101·29
3121	92·316
3344	85·683

$t = 130·48$

p	v
672	486·37
1002	325·26
1544	210·00
2002	160·35
2734	116·27
3266	96·451
3697	84·574
4340	71·256
5576	54·268
6319	47·278
6449	46·162

$t = 159·10$

p	v
828	421·46
1910	181·34
2486	138·27
3460	98·31
4681	71·345
5655	58·269
7734	41·388
10172	30·200
10616	28·704

$t = 171·52$

p	v
760	476·26
1718	208·52
2893	121·56
3966	87·650
4840	71·124
5656	60·050
7942	41·563
9780	32·862
12389	24·874
12816	23·892

$t = 183·48$

p	v
890	415·28
2751	132·15
4100	87·346
6866	50·423
7912	43·268
10205	29·314
14410	21·650
17311	17·106

$t = 193·05$

p	v
1068	354·26
2446	152·38
3962	92·216
7415	47·671
14779	21·614
18770	15·965
20610	14·044
20992	13·681

$t = 209·32$

p	v
963	406·27
1933	201·315
3741	102·253
6600	56·346
11303	31·264
21178	14·538
26030	10·766
27068	10·094

$t = 217·35$

p	v
1295	306·214
2350	167·343
4417	87·458
9110	40·656
12110	27·958
19941	16 241
26903	10·641
28608	9·702

$t = 229·41$

p	v
1305	312·856
2757	146·348
5570	70·456
9480	40·021
17123	20·408
25901	11·964
33008	8·121
35391	7·040

$t = 262·8$

p	v
8570	48·358
15473	25·362
29789	11·346
45338	5·624
47605	4 915
49502	4·218
50230	3·891

$t = 271·6$

p	v
13748	29·194
20916	18·442
41457	7·214
52197	4·216
53950	3·603
54372	3·110

$t = 272·6$

p	v
9963	42·158
18366	21·256
38541	8·141
48216	6·983
51243	4·607
53825	3·794
54201	3·584
54911	3·145
55058	2·938

$t = 273·0$

p	v
44800	6·311
52415	4·046
54933	3·811
55216	2·952
55324	2·718

E. Stickstoff.

17) AMAGAT[1]) hat die Isothermen des Stickstoffs zwischen 1 und 1000 Atm. bei den vier Temperaturen 0°, 16·03°, 99·45°, 199·50° bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Produkte pv und v selbst angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige gilt, welches 1 Kilo Stickstoff bei 0° und 1 Atm. Druck einnimmt.

[1]) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 39. 1893.

Werthe von pv und v.

p Atm.	0°		16·03		95·45		109·50	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	0·9910	0·009910	1·0620	0·010620	—	—	—	—
150	1·0085	0·006723	1·0815	0·007210	1·4500	0·009666	1·8620	0·001241
200	1·0390	0·005195	1·1145	0·001572	1·4890	0·007445	1·9065	0·009532
250	1·0125	0·004330	1·1575	0·004630	1·5376	0·006150	1·9585	0·007834
300	1·1360	0·003786	1·2105	0·004035	1·5905	0·005301	2·0145	0·006715
350	1·1950	0·003414	1·2675	0·003621	1·6465	0·004703	2·0730	0·005923
400	1·2570	0·003142	1·3290	0·003322	1·7060	0·004265	2·1325	0·005330
450	1·3230	0·002940	1·3946	0·003098	1·7665	0·003924	2·1940	0·004875
500	1·3900	0·002780	1·4590	0·002918	1·9275	0·003655	2·2570	0·004514
550	1·4585	0·002652	1·5265	0·002775	1·8960	0·003436	2·3200	0·004218
600	1·5260	0·002543	1·5945	0·002657	1·9545	0·003258	2·3840	0·003973
650	1·5935	0·002452	1·6615	0·002556	2·0200	0·003108	2·4435	0·00 613
700	1·6615	0·002374	1·7290	0·002470	2·0865	0·002980	2·5125	0·003589
750	1·7300	0·002307	1·7975	0·002397	2·1535	0·002871	2·5765	0·003435
800	1·7980	0·002247	1·8655	0·002332	2·2200	0·002775	2·6400	0·003300
850	1·8660	0·002195	1·9330	0·002274	2·2865	0·002690	2·7060	0·003184
900	1·9340	0·002149	2·0015	0·002224	2·3540	0·002616	2·7715	0·003079
950	2·0015	0·002107	2·0690	0·002178	2·4230	0·002550	2·8380	0·002987
1000	2·0685	0·002068	2·1360	0·002136	—	—	—	—

18) Ausserdem hat AMAGAT noch (l. c. pag. 34) für die drei Temperaturen 0°, 16·0°, 43·6°, die Isothermen des Stickstoffs bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. beobachtet. Die Beobachtungen sind in der folgenden Tabelle enthalten, wobei für die Temperatur 0° sowohl das Produkt pv wie v allein, für die beiden anderen Temperaturen bloss v (in den oben bezeichneten Einheiten) angegeben ist.

p Atm.	0°		16·0°	43·6°
	pv	v	v	v
1	1·0000	1·000000	—	—
100	0·9910	0·0099100	—	—
200	1·0390	0·0051950	—	—
300	1·1360	0·0037860	—	—
400	1·2570	0·0031420	—	—
500	1·3900	0·0027800	—	—
600	1·5260	0·0025430	—	—
700	1·6625	0·002375	—	—
800	1·8016	0·0022520	0·0023310	—
900	1·9368	0·0021520	0·0022240	0·0023540
1000	2·0700	0·0020700	0·0021340	0·0022420
1100	2·20385	0·0020035	0·0020620	0·0021620
1200	2·3352	0·0019460	0·0020000	0·0020950
1300	2·46545	0·0018965	0·0019450	0·0020350
1400	2·5942	0·0018530	0·0018970	0·0019820
1500	2·72025	0·0018135	0·0018540	0·0019330
1600	2·8456	0·0017785	0·0018180	0·0018915
1700	2·9665	0·0017450	0·0017840	0·0018535
1800	3·0861	0·0017145	0·0017520	0·0018175
1900	3·20815	0·0016885	0·0017245	0·0017875

p Atm.	0°		10·0°	43·6°
	pv	v	v	v
2000	3·3270	0·0016635	0·0016900	0·0017585
2100	3·4461	0·0016410	0·0016750	0·0017315
2200	3·5640	0·0016200	0·0016530	0·0017070
2300	3·6823	0·0016010	0·0016320	0·0016835
2400	3·8004	0·0015835	0·0016135	0·0016635
2500	3·9200	0·0015680	0·0015960	0·0016440
2600	4·0378	0·0015530	0·0015790	0·0016260
2700	4·1553	0·0015390	0·0015640	0·0016080
2800	4·2700	0·0015250	0·0015495	0·0015920
2900	4·3558	0·0015020	0·0015360	0·0015770
3000	4·4970	0·0014990	0·0015225	0·0015630

F. Wasser.

19) BATTELLI[1]) hat die Isothermen des Wasserdampfs innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur bis über die kritische Temperatur hinaus untersucht. Die Gesammtheit seiner Beobachtungen liess sich durch die etwas modificirte CLAUSIUS'sche Zustandsgleichung darstellen, der er die Form gab

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{-\mu} + nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}.$$

In dieser haben die Constanten folgende Werthe, wenn als Gewicht des Gases 1 *gr*, als Volumeneinheit *ccm*, als Druckeinheit *mm* Hg genommen werden:

$R = 3430·92$	$m = 57288567$
$\alpha = 0·742$	$n = 7711·6$
$\beta = 1·137$	$\mu = 0·22015$
	$\nu = 0·12235.$

Die Beobachtungen sind folgende:

$t = -6·16$

p	v
2·16	426153
2·80	327246

$t = +1·32$

p	v
3·01	315662
4·77	197853

$t = +6·24$

p	v
4·14	233351
6·87	139832

$t = +9·72$

p	v
4·81	203452
8·66	112283

$t = 14·91$

p	v
7·12	139941
12·34	80311·4

$t = 21·05$

p	v
7·75	130584
12·89	78431·8
18·07	55746·4

$t = 27·15$

p	v
8·98	114725
17·65	58261·7
25·96	39534·2

$t = 57·01$

p	v
19·48	58335·3
39·57	28642·8
79·40	14262·4
129·14	8738·90

$t = 78·52$

p	v
67·57	17851·9
125·11	9633·48
250·40	4803·28
321·22	3742·53
330·78	3632·41

$t = 99·60$

p	v
159·61	7986·45
322·26	3953·80
525·47	2421·19
640·78	1981·36
749·12	1690·46

$t = 130·32$

p	v
352·9	3897·423
671·4	2047·326
1481·7	925·314
1872·9	728·482
2060·1	661·534

$t = 144·21$

p	v
393·3	3620·412
788·6	1804·252
1511·4	937·564
2756·2	510·318
3061·9	457·233

[1]) BATTELLI, Mem. Acc. di Torino (2) 43, pag. 25. 1892.

$t = 182 \cdot 90$

p	v
708·7	2204·262
1518·1	1021·215
2903·1	531·649
5990·7	256·348
6952·2	218·314
7888·8	195·316
7971·4	187·622

$t = 202 \cdot 21$

p	v
943·6	1725·312
1714·8	941·536
3111·4	515·864
6910·1	226·418
11592·6	133·169
12181·1	125·372

$t = 231 \cdot 41$

p	v
1061·4	1621·374
2184·6	784·816
4090·3	416·159
7890·6	211·356
13005·4	125·348
20012·4	78·516
21272·1	72·415

$t = 311 \cdot 2$

p	v
70376	21·206
72630	20·312
75937	18·964
79316	17·912
79464	17·134

$t = 333 \cdot 6$

p	v
74831	21·114
88536	16·374
95314	14·475
102819	12·478
104033	11·025

$t = 358 \cdot 7$

p	v
87695	18·314
105041	14·005
122023	10·364
133002	8·271
138714	6·123

$t = 361 \cdot 9$

p	v
99164	15·394
114137	12·269
129046	9·268
139664	7·498
143235	6·183

$t = 363 \cdot 1$

p	v
130084	9·314
145686	5·781
146403	5·401
146688	4·916

$t = 371 \cdot 6$

p	v
131582	9·532
154973	4·958
157834	3·834
169805	3·024

$t = 375 \cdot 1$

p	v
140993	8·196
156102	5·473
163045	3·612
167715	3·284
174836	3·012

Auf die Beobachtungen von RAMSAY und YOUNG[1]) sei nur hingewiesen.

G. Wasserstoff.

20) AMAGAT[2]) hat die Isothermen des Wasserstoffs für die Temperaturen 0°, 15·50°, 99·25°, 200·25° in dem Druckintervall von 1 bis 1000 Atm. untersucht. Im Folgenden sind die Werthe von pv und v angegeben, wobei als Einheit des Volumens dasjenige angenommen ist, welches 1 Kilo Wasserstoff bei 0° und 1 Atm. einnimmt.

Werthe von pv und v.

p Atm.	0·0°		15·50°		99·25°		200·25°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
1	1·0000	1·000000	—	—	—	—	—	—
100	1·0690	0·010690	1·1290	5·011290	—	—	—	—
150	1·1030	0·007353	1·1630	0·007753	1·4770	0·009846	1·8480	0·012320
200	1·1380	0·005690	1·1980	0·005990	1·5135	0·007567	1·8840	0·009420
250	1·1730	0·004692	1·2350	0·004940	1·5500	0·006200	1·9200	0·007680
300	1·2090	0·004030	1·2685	0·004228	1·5860	0·005286	1·9560	0·006520
350	1·2460	0·003560	1·3050	0·003728	1·6225	0·004636	1·9930	0·005694
400	1·2830	0·003207	1·3410	0·003352	1·6590	0·004147	2·0300	0·005075
450	1·3200	0·002933	1·3780	0·003062	1·6950	0·003766	2·0670	0·004593
500	1·3565	0·002713	1·4150	0·002830	1·7310	0·003462	2·1040	0·004210

1) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1892 A., pag. 107.

2) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 38. 1893.

	0·0°		15·50°		99·25°		200·25°	
	pv	v	pv	v	pv	v	pv	v
0	1·3935	0·002533	1·4520	0·002640	1·7675	0·003214	2·1400	0·003891
0	1·4315	0·002386	1·4890	0·002482	1·8040	0·003006	2·1762	0·003627
0	1·4685	0·002259	1·5260	0·002347	1·8400	0·002831	2·2120	0·003403
0	1·5045	0·002149	1·5620	0·002231	1·8760	0·002680	2·2480	0·003211
0	1·5400	0·002053	1·5985	0·002131	1·9130	0·002551	2·2840	0·003045
0	1·5775	0·001972	1·6340	0·002042	1·9490	0·002436	2·3200	0·002900
0	1·6140	0·001879	1·6690	0·001964	1·9860	0·002336	2·3560	0·002772
0	1·6490	0·001832	1·7060	0·001896	2·0210	0·002244	2·3915	0·002657
0	1·6850	0·001774	1·7410	0·001832	2·0660	0·002174	—	—
0	1·7200	0·001720	1.7760	0·001776	2·0930	0·002093	—	—

Ausserdem hat AMAGAT noch für die drei Temperaturen 0°, 15·4° und 47·3° ıermen bis zu dem enormen Druck von 3000 Atm. verfolgt. Für die ıtur 0° ist in folgender Tabelle sowohl pv wie v selbst angegeben, für en anderen Temperaturen nur v (in den bezeichneten Einheiten).

Werthe von pv und v.

p Atm.	0°		15·4°	47·3°
	pv	v	v	v
1	1·0000	1·0000000	—	—
100	1·0690	0·0106900	—	—
200	1·1380	0·0056900	—	—
300	1·2090	0·0040300	—	—
400	1·2830	0·0032000	—	—
500	1·3565	0·0027130	—	—
600	1·4322	0·0023870	—	—
700	1·5050	0·0021500	0·0022340	—
800	1·5760	0·0019700	0·0020460	—
900	1·6515	0·0018350	0·0018950	—
1000	1·7250	0·0017250	0·0017780	0·0018930
1100	1·8007	0·0016370	0·0016850	0·0017850
1200	1·8690	0·0015575	0·0016040	0·0016945
1300	1·9383	0·0014910	0·0015330	0·0016175
1400	2·0048	0·0014320	0·0014720	0·0015510
1500	2·0700	0·0013800	0·0014180	0·0014930
1600	2·1352	0·0013345	0·0013700	0·0014420
1700	2·20065	0·0012945	0·0013260	0·0013960
1800	2·2644	0·0012580	0·0012880	0·0013540
1900	2·3275	0·0012250	0·0012545	0·0013160
2000	2·3890	0·0011945	0·0012225	0·0012805
2100	2·44965	0·0011665	0·0011940	0·0012490
2200	2·5102	0·0011410	0·0011685	0·0012200
2300	2·5714	0·0011180	0·0011445	0·0011945
2400	2·6340	0·0010975	0·0011225	0·0011705
2500	2·6950	0·0010780	0·0011010	0·0011480
2600	2·7547	0·0010595	0·0010825	0·0011265
2700	2·8134	0·0010420	0·0010630	0·0011070
2800	2·8686	0·0010245	0·0010450	0·0010850
2900	—	—	0·0010280	0·0010710
3000	—	—	0·0010125	—

22) WROBLEWSKI[1]) hat als letzte Arbeit vor seinem Tode eine Untersuchung über die Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz beim Wasserstoff, namentlich bei niedrigen Temperaturen, bis zu — 182° ausgeführt, weil er hoffte, dadurch genaueren Aufschluss über die Bedingungen zu erhalten, unter denen der Wasserstoff flüssig gemacht werden kann.

Seine Versuche sind angestellt bei

+	99·14°	unter den Drucken	von 1 bis 70	Atm.
+	0°	„ „ „	„ 1 „ 70	„
+ —	103·55	(sied. Aethylen)	„ 1 „ 70	„
—	182·446	(sied. Sauerstoff)	„ 16 „ 70	„

Für jede Isotherme hat er zunächst das Volumen v des Wasserstoffs (bezogen auf dasjenige von 0° und 1 Atm. als Einheit) multiplicirt mit p als quadratische Function von p dargestellt. So ergab sich:

I. Bei 99·14° C. $vp = 1·361299 + 0·006360051\ p - 0·000004099268\ p^2$
II. „ 0° $vp = 0·997393 + 0·006308924\ p - 0·000004257472\ p^2$
III. „ — 103·55° $vp = 0·6187044 + 0·00087512\ p - 0·0000026916\ p^2$
IV. „ — 182·446° $vp = 0·3322739 + 0·0002599317\ p + 0·0000003093856\ p^2$.

Die Gesammtheit dieser Beobachtungen liess sich durch die von SARRAU verbesserte VAN DER WAALS'sche Formel darstellen:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{K\varepsilon^{-T}}{v^2}$$

worin $R = \frac{1}{273}$, $b = 0·00111665$, $K = 0·00051017$, $\varepsilon = 1·003892$ ist.

Die kritischen Constanten sind dann aus den Formeln zu berechnen

$$\vartheta \cdot \varepsilon^{-\vartheta} = \frac{8}{27}\frac{K}{Rb}$$
$$\pi = \frac{R\vartheta}{8b}$$
$$\varphi = 3b$$

Durch Einsetzen der obigen Zahlen erhält man die Werthe:

kritische Temperatur	$\vartheta =$	— 240·4°
kritischer Druck	$\pi =$	13·3 Atm.
kritisches Volumen	$\varphi =$	0·00335
Daraus die kritische Dichte	$\delta =$	0·027.

Die von OLSZEWSKI experimentell gefundenen Werthe sind pag. 693 angeführt.

H. Aethylen.

23) AMAGAT[2]) hat die Isothermen des Aethylens zwischen den Temperaturen 0° und 198·5° und den Drucken 1 Atm. bis 1000 Atm. bestimmt. In der folgenden Tabelle ist das Produkt pv angegeben. Als Einheit des Druckes ist 1 Atm., als Einheit des Volumens dasjenige angenommen, welches 1 Kilo Aethylen bei 1 Atm. Druck und 0° erfüllt, so dass $pv = 1$ ist für $p = 1$ Atm. und $t = 0°$.

---

1) WROBLEWSKI, Wien. Ber. 97, pag. 1325. 1883.

2) AMAGAT, Ann. chim. phys. (6) 29, pag. 46. 1893.

Werthe von pv

p Atm.	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	137·5°	198·5°
1	1·0000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0·1755	0·4200	0·6290	0·7310	0·8140	0·8375	0·9535	1·0175	1·0770	1·1350	1·1920	1·3736	1·6520
75	0·2425	0·2655	0·3110	0·4300	0·5805	0·7045	0·8000	0·8815	0·9550	1·0260	1·0940	1·3056	1·6140
100	0·3100	0·3305	0·3600	0·4030	0·4705	0·5665	0·6680	0·7620	0·8465	0·9265	1·0050	1·2426	1·5800
125	0·3750	0·3950	0.4225	0·4530	0·4990	0·5550	0·6245	0·7090	0·7920	0·8690	0·9450	1·2030	1·5540
150	0·4405	0·4595	0·4850	0·5150	0·5505	0·5945	0·6490	0·7090	0·7760	0·8490	0·9240	1·1780	1·5400
175	0·5040	0·5230	0·5475	0·5770	0·6090	0·6480	0·6920	0·7435	0·7980	0·8575	0·9245	1·1670	1·5350
200	0·5650	0·5850	0·6095	0·6380	0·6690	0·7030	0.7440	0·7895	0·8380	0·8900	0·9460	1·1740	1·5368
225	0·6270	0·6475	0·6720	0·6995	0·7285	0·7615	0·7985	0·8041	0·8855	0·9345	0·9860	1·1956	1·5490
250	0·6870	0·7080	0·7325	0·7590	0·7880	0·8200	0·8560	0·8955	0·9370	0·9830	1·0315	1·2284	1·5690
300	0·8055	0·8270	0·8520	0·8780	0·9075	0·9390	0·9720	1·0085	1·0475	1·0885	1·1330	1·3100	1·6276
350	0·9229	0·9440	0·9690	0·9955	1·0250	1·0555	1·0857	1·1205	1·1580	1·1990	1·2420	1·4060	1·7010
400	1·9365	1·0585	1·0840	1·1115	1·1405	1·1705	1·2020	1·2350	1·2725	1·3135	1·3560	1·5104	1·7900
450	1·1465	1·1705	1·1975	1·2255	1·2550	1·2855	1·3175	1·3505	1·3865	1·4255	1·4660	1·6150	1·8858
500	1·2555	1·2800	1·3075	1·3370	1·3670	1·3985	1·4310	1·4645	1·5000	1·5360	1·5775	1·7212	1·9846
550	1·3640	1·3895	1·4165	1·4465	1·4770	1·5090	1·5420	1·5765	1·6115	1·6470	1·6855	1·8290	2·0868
600	1·4725	1·4985	1·5250	1·5555	1·5865	1·6180	1·6520	1·6865	1·7215	1·7570	1·7950	1·9376	2·1910
650	1·5785	1·6035	1·6325	1·6630	1·6930	1·7265	1·7610	1·7950	1·8305	1·8665	1·9035	2·0450	2·2950
700	1·6835	1.7090	1·7375	1·7680	1·7995	1·8330	1·8670	1·9015	1·9365	1·9735	2·0115	2·1526	2·3990
750	1·7865	1·8130	1·7420	1·8725	1·9050	1·9385	1·9720	2·0080	2·0420	2·0800	2·1190	2·2604	2·5030
800	1·8880	1·9165	1·9460	1·9770	2·0100	2·0425	2·0775	2·1130	2·1495	2·1865	2·2245	2·3684	2·6060
850	1·9900	2·0190	2.0495	2·0815	2·1140	2·1475	2·1820	2·2185	2·2555	2·2925	2·3300	2·4762	2·7104
900	2·0905	2·1215	2·1530	2·1850	2·2175	2·2505	2·2865	2·3225	2·3595	2·3970	2·4345	2·5848	2·8140
950	2·1900	2·2215	2·2525	2·2865	2·3200	2·3545	2·3900	2·4265	2·4635	2·5005	2·5390	2·6916	—
1000	2·8209	2·3205	3·3535	2·3870	2·4215	2·4565	2·4925	2·5290	2·5660	2·6085	2·6425	2·7980	—

124) Da in dem Druckintervall von 1 bis 50 Atm. in obiger Tabelle kei Zahlen angegeben sind und da in der Nähe der kritischen Temperatur (9·2°) d Produkt pv sich eigenthümlich verhält, so sind in der folgenden Tabelle E gänzungen gegeben, die im Uebrigen sich der ersten Tabelle vollkomme anschliessen.

p Atm.	Werthe von pv 0°	5°	7·5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
36	0·6340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	0·6165	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	0·5955	0·6490	0·6785	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39	—	—	—	0·6820	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40	0·5330	0·6155	0·6425	0·6685	—	—	—	—	—	—	—	—	—
41	0·1610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	0·1570	0·5730	0·6085	0·6370	0·7820	—	—	—	—	—	—	—	—
43	0·1580	0·5470	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
44	0·1600	0·5150	0·5675	0·6030	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	0·4770	—	—	0·6980	—	—	—	—	—	—	—	—
46	0·1645	0·1890	0·5100	0·5620	0·6840	—	—	—	—	—	—	—	—
47	—	0·1850	0·4670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
48	0·1695	0·1855	0·3300	0·5075	—	—	0·8300	—	—	—	—	—	—
49	—	0·1875	0·2150	0·4700	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	0·1755	0·1900	0·2075	0·4200	0·6290	0·7310	0·8140	0·8865	—	—	—	—	—
51	—	—	—	0·2900	—	—	—	—	—	—	—	—	—
52	0·1810	0·1945	0·2060	0·2400	0·5975	—	—	—	—	—	—	—	—
53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	—	—	0·2090	0·2290	0·5610	0·6905	0·7810	0·8595	0·9290	—	—	—	—
56	—	0·2050	0·2125	0·2270	0·5235	—	—	—	—	0·9850	—	—	—
58	—	—	0·5180	0·2285	0·4805	—	—	—	—	—	—	—	—
60	0·2025	0·2145	—	0·2315	0·4300	0·6195	0·7285	0·8170	0·8925	0·9630	1·0285	1·0920	1·1530
65	—	—	—	—	0·3310	0·5500	0·6805	—	—	—	—	—	—
70	—	—	—	—	0·3110	0·4830	0·6310	0·7430	0·8315	0·9090	0·9795	—	—
75	0·2425	0·2535	—	0·2655	0·3110	0·4030	0·5805	0·7045	0·8000	0·8815	0·9550	1·0260	1·0940
80	0·2565	—	—	0·2785	0·3165	0·3990	0·5390	0·6660	0·7670	0·8555	0·9310	1·0050	1·0755
90	—	—	—	—	0·3370	0·3915	0·4875	0·6060	0·7090	0·8035	0·8840	—	—
100	0·3100	—	—	0·3305	0·3600	0·4030	0·4710	0·5655	0·6680	0·7620	0·8465	0·9265	1·0050

I. Aether.

25) RAMSAY und YOUNG[1]) haben für Aether mittelst eines dem ANDREWS'schen ähnlichen Apparates die Isothermen für ungesättigten Dampf bis über die kritische Temperatur hinaus beobachtet. In der folgenden Tabelle sind für jede Temperatur zu den Drucken (in *mm* Hg) nicht die specifischen Volumina angegeben, sondern die Dampfdichten bezogen auf $H_2 = 2$, d. h. das Verhältniss des Gewichtes von 1 *ccm* Dampf zu dem Gewicht von 1 *ccm* H_2 bei demselben Druck und derselben Temperatur. Wenn das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz gültig wäre, müssten alle diese Zahlen = 37 sein, entsprechend der Formel $(C_2H_5)_2O$.

Drucke *mm*	Temperaturen 50°	100°	120°	150°	175°	185°	190°	192°	193°	193·8°	195°	197°	200°	205°	210°	223°
900	38·96	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1000	39·15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1100	39·39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1200	39·65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	38·35	—	—	—	—	37·9
2800	—	40·95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3000	—	41·25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3200	—	41·55	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3400	—	41·86	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3600	—	42·19	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3800	—	42·52	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4000	—	42·48	41·35	40·35	39·81	39·6	—	—	—	—	39·45	—	—	—	—	38·75
4200	—	44·24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4400	—	43·61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4600	—	44·01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4800	—	44·46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6000	—	—	43·9	42·55	44·35	40·95	40·1	—	—	—	40·5	—	—	—	—	39·3
8000	—	—	47·35	45·00	43·0	42·45	42·1	—	—	—	41·9	—	—	—	—	40·8
10000	—	—	—	47·95	45·0	44·05	43·7	—	—	43·5	43·4	—	—	—	—	41·95
12000	—	—	—	51·57	47·3	46·05	45·55	45·45	—	45·25	45·05	—	—	—	—	43·05
14000	—	—	—	—	50·05	48·5	47·65	47·5	47·4	47·25	47·05	—	—	—	—	44·45
16000	—	—	—	—	53·7	51·15	50·15	49·95	49·7	49·55	49·4	51·5	51·0	50·0	47·2	45·85
18000	—	—	—	—	59·0	54·65	53·2	52·8	52·5	52·40	52·0	54·6	53·95	52·55	49·2	47·45
20000	—	—	—	—	67·45	53·6	57·2	56·9	56·0	55·35	55·3	58·95	57·5	55·75	51·5	49·15
22000	—	—	—	—	—	67·1	62·9	61·5	61·0	60·50	59·9	64·45	62·45	59·8	54·25	51·2
24000	—	—	—	—	—	—	72·0	64·5	68·15	67·45	66·05	73·55	69·5	64·9	57·6	53·6
26000	—	—	—	—	—	—	—	88·9	83·8	81·00	77·45	97·5	82·45	72·85	61·9	56·5
28000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	86·9	67·4	59·85
30000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75·5	63·9
32000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89·5	68·65
34000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	108·4	74·55
36000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	82·5
38000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94·4
40000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	104·2
42000	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	110·5

[1]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1887, pag. 56.

26) Auch BATTELLI[1]) hat die Isothermen von Aetherdampf innerhalb weiter Grenzen von Druck und Temperatur untersucht. Seine Beobachtungen lassen sich durch die etwas modificirte Formel von CLAUSIUS darstellen:

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{-\mu} - nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}.$$

Drückt man die Volumina in *ccm* aus, und die Drucke in *mm* Hg, und nimmt man 1 *gr* der Substanz an, so haben die Constanten folgende Werthe:

$R = 832{\cdot}01$, $\alpha = 1{\cdot}098$, $\beta = 0{\cdot}764$

$m = 8134004$, $n = 243{\cdot}8$, $\mu = 0{\cdot}19302$, $\nu = 0{\cdot}40101$.

Die beobachteten Zahlen sind folgende:

$t = -28{\cdot}41$

p mm Hg	*v* ccm
32·7	6231·45
36·5	5564·361

$t = -21{\cdot}22$

p	*v*
37·4	5591·34
56·2	3711·432

$t = -12{\cdot}66$

p	*v*
54·1	3994·50
74·8	2891·38
94·3	2282·415

$t = -5{\cdot}34$

p	*v*
58·2	3828·42
101·1	2200·01
140·0	1581·361

$t = +2{\cdot}92$

p	*v*
61·3	3725·11
121·5	1874·41
210·6	1076·538

$t = +6{\cdot}84$

p	*v*
147·0	1574·252
251·0	917·571

$t = 8{\cdot}42$

p	*v*
159·2	1462·562
270·0	858·268

$t = 10{\cdot}68$

p	*v*
91·5	2561·374
189·6	1236·237
297·0	784·548

$t = 14{\cdot}04$

p	*v*
64·5	3689·25
116·8	2034·25
241	987·440
243·0	684·168

$t = 26{\cdot}53$

p	*v*
259	951·389
568·8	426·483

$t = 57{\cdot}22$

p	*v*
202	1349·360
439	621·309
736	364·862
1573	165·341
1612	160·348

$t = 78{\cdot}94$

p	*v*
231·6	1245·189
789	591·353
913	312·310
1880	146·830
2476	109·722
2967	88·714

$t = 99{\cdot}38$

p	*v*
230	958·314
609	501·316
1198	250·760
2270	128·440
4261	64·420
4852	55·012

$t = 130{\cdot}20$

p	*v*
365	914·363
770	428·354
1637	198·360
2842	111·280
4921	61·340
7263	38·920
9066	29·360
9188	28·732

$t = 158{\cdot}85$

p	*v*
750	471·316
1450	241·331
2734	125·330
5173	63·110
9317	31·830
13440	19·430
15316	15·817

$t = 171{\cdot}40$

p	*v*
766	474·342
1829	196·312
3387	103·331
6680	49·252
13358	20·831
17611	13·428
18536	11·668

[1]) BATTELLI, Mem. della Acc. di Torino (2) 40, pag. 116. 1890.

t = 158·15		*t* = 192·25		*t* = 206·45	
p	*v*	*p*	*v*	*p*	*v*
882	421·314	823	463·314	1390	281·456
1866	197·311	1681	224·316	2484	156·458
3381	106·350	3172	116·316	4013	95·364
7024	48·310	5938	59·312	8493	41·567
16313	14·682	11301	28·341	11512	29·314
20998	10·234	21174	10·940	20883	12·564
22452	8·745			25240	8·045
				28096	4·568
				34508	3·156

K. Methylalkohol.

27) RAMSAY und YOUNG[1]) haben mittelst eines dem ANDREW'schen ähnlichen ıpparates die Abweichungen des ungesättigten Dampfes von Methylalkohol von en Gesetzen von MARIOTTE und GAY-LUSSAC bestimmt. In der folgenden Tabelle ind die Dampfdichten (bezogen auf $H = 1$) angegeben, wie sie aus den Beobchtungen des Volumens berechnet wurden. Die Zahlen geben also das Gewicht von *ccm* Dampf bei dem angegebenen Druck und bei der angegebenen Temperatur, ividirt durch das Gewicht von 1 *ccm* H_2 bei gleichem Druck und gleicher 'emperatur. Wenn das MARIOTTE GAY-LUSSAC'sche Gesetz richtig wäre, müssten lle diese Zahlen constant = 16 sein, entsprechend der Formel CH_3OH.

Druck *mm*	Temperatur						
	100°	120°	130°	140°	150°	160°	170°
2000	16·800	16·455	16·35	16·30	16·26	16·24	16·22
4000	—	17·65	17·27	17·00	16·80	16·64	16·57
6000	—	—	18·48	17·83	17·40	17·15	16·96
8000	—	—	—	19·16	18·25	17·82	17·54
10000	—	—	—	—	19·55	18·69	18·12
12000	—	—	—	—	—	19·86	18·90
14000	—	—	—	—	—	—	19·90
16000	—	—	—	—	—	—	21·18
18000	—	—	—	—	—	—	—
20000	—	—	—	—	—	—	—
24000	—	—	—	—	—	—	—
28000	—	—	—	—	—	—	—
32000	—	—	—	—	—	—	—
36000	—	—	—	—	—	—	—
40000	—	—	—	—	—	—	—
44000	—	—	—	—	—	—	—
48000	—	—	—	—	—	—	—
52000	—	—	—	—	—	—	—
56000	—	—	—	—	—	—	—
58000	—	—	—	—	—	—	—

[1]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1887, pag. 313.

Druck *mm*	Temperaturen 180°	190°	200°	210°	220°	225°	230°
2000	16·20	16·16	16·12	—	—	—	16·01
4000	16·46	16·40	16·33	—	—	—	16·11
6000	16·80	16·72	16·60	—	—	—	16·22
8000	17·06	17·06	16·90	—	—	—	16·42
10000	17·74	17·43	17·22	—	—	—	16·64
12000	18·32	17·92	17·59	—	—	—	16·86
14000	19·06	18·48	18·01	—	—	—	17·15
16000	19·97	19·08	18·50	18·14	17·80	17·62	17·43
18000	21·10	19·86	19·02	18·55	18·12	17·14	17·77
20000	22·46	20·80	19·73	19·00	18·45	18·24	18·04
24000	—	23·40	21·32	20·05	19·33	19·05	18·80
28000	—	—	23·76	21·64	20·52	20·08	19·70
32000	—	—	—	24·00	22·10	21·40	20·84
36000	—	—	—	28 (?)	24·18	23·16	22·26
40000	—	—	—	—	27·60	25·43	24·06
44000	—	—	—	—	—	29·26	26·81
48000	—	—	—	—	—	—	31·60
52000	—	—	—	—	—	—	—
56000	—	—	—	—	—	—	—
58000	—	—	—	—	—	—	—

Druck *mm*	Temperaturen 232°	234°	236°	238°	239°	239·5°	240°
2000	—	—	—	—	—	—	16·00
4000	—	—	—	—	—	—	16·02
6000	—	—	—	—	—	—	16·16
8000	—	—	—	—	—	—	16·30
10000	—	—	—	—	—	—	16·45
12000	—	—	—	—	—	—	16·63
14000	—	—	—	—	—	—	16·85
16000	17·39	17·31	17·22	17·18	—	—	17·14
18000	17·67	17·60	17·52	17·42	—	—	17·30
20000	17·98	17·89	17·81	17·74	—	—	17·66
24000	18·70	18·60	18·52	18·41	—	—	18·35
28000	19·57	19·42	19·28	19·16	—	—	19·00
32000	20·63	20·43	20·25	20·08	—	—	19·93
36000	21·98	21·72	21·46	21·25	21·15		21·04
40000	23·63	23·24	22·90	22·60	22·44	—	22·30
44000	26·10	25 48	24·90	24·40	24·15	—	23·93
48000	29·81	28·65	27·60	26·72	26·30	—	25·90
52000	37.50	34·38	32·20	30·40	29·60	29·20	28·82
56000	—	—	—	—	35·48	34·80	34·27
58000	—	—	—	—	42·46	40·90	40·00

L. Aethylalkohol.

28) RAMSAY und YOUNG[1]) haben die Isothermen des Alkohols bestimmt. I Folgenden sind die spec. Volumina (Volumina von 1 *gr* in *ccm*) und die Damp dichten bezogen auf $H_2 = 2$ angegeben. Wenn der Alkoholdampf dem MARIOTT

[1]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 1886, pag. 151.

[de]n Gesetz genau folgte, müsste die Dampfdichte sich überall = 23 ergeben, [ent]sprechend der Formel C_2H_5OH.

$t = 90°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte (H = 1)
993	483·5	23·47
1085	441·4	23·54
1163	410·0	23·65

$t = 100°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
1385	357·3	23·94
1598	340·1	23·43
1650	298·5	23·83

$t = 110°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
1429	357·4	23·30
1996	218·2	23·76
2342	207·9	24·43

$t = 120°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
2725	185·7	24·13
2942	170·2	24·40
3142	157·1	24·73
3185	154·0	24·94

$t = 130°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
2930	178·0	24·01
3479	147·1	24·45
3835	131·5	24·81
4220	117·4	25·27
4279	115·1	25·43

$t = 140°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
3012	178·1	23·92
3978	131·5	24·52
4749	108·0	25·01
5428	92·32	25·66
5658	87·99	25·92

$t = 150°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
3127	178·0	23·10
4128	131·5	24·20
4933	108·0	24·65
6163	84·48	25·23
6916	72·63	26·17
7353	66·39	26·92

$t = 160°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
5105	108·1	24·38
6915	76·57	25·42
8384	61·17	26·38
9140	54·18	27·17
9390	51·72	27·70

$t = 170°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
3301	178·1	23·39
4158	155·0	23·72
5261	108·1	24·19
7131	76·59	25·20
9704	53·41	26·56
10950	45·59	27·58
11663	41·67	28·39
11816	40·89	28·49

$t = 180°$

p (*mm* Hg)	v	Dampf-dichte
3381	178·1	23·35
4277	155·0	23·60
5400	108·2	24·10
6780	84·55	24·57
8990	61·20	25·58
11484	45·60	26·81
13183	37·77	28·27
14188	33·87	29·28
14725	31·52	30·33

$t = 190$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3486	178·2	23·14
4647	131·7	23·50
6498	92·44	23·96
10553	53·44	25·50
13805	37·78	27·58
15006	33·88	28·30
16364	29·97	29·59
17279	27·62	30·15
18104	25·29	31·42

$t = 200$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3559	178·2	23·15
4758	131·7	23·46
6628	92·46	23·98
10863	53·46	25·31
14444	37·79	26·94
15701	33·89	27·63
17140	29·97	28·15
18494	26·85	29·60
19295	25·29	30·11
20814	22·12	31·94
21798	20·95	32·74
12015	12·82	33·68

$t = 210$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3628	178·2	23·70
4873	131·7	23·38
6791	92·47	23·90
11193	53·47	25·08
14942	37·80	26·58
16324	33·90	27·13
17899	29·98	27·97
19769	26·08	29·12
21993	22·82	30·86
23699	19·82	31·94
25458	17·45	33·79
26532	15·86	35·68

$t = 220$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3515	186·2	23·40
4628	139·7	23·70
5916	108·3	23·92
6851	92·49	24·17
8168	76·68	24·46
9006	68·85	24·70
10030	61·26	24·92
11366	53·48	25·20
13014	45·65	25·70
15214	37·81	26·63
18355	29·99	27·83
22964	22·13	30·15
29632	14·28	36·21
31708	6·40	condensirt

$t = 230$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3576	186·3	23·47
5304	124·0	23·75
9257	68·86	24·52
11635	53·50	25·06
13361	45·66	25·61
15733	37·81	26·67
17202	33·91	26·80
19082	29·99	27·31
21190	26·09	28·27
23827	22·13	29·64
27144	18·24	31·57
31636	14·28	34·59
33751	12·72	36·41
35656	11·16	39·29
37556	9·595	43·38
38093	6·403	64·10

$t = 234$

p mm Hg	v	Dampf-dichte
3673	186·3	23·03
4862	139·7	23·20
8628	76·71	23·80
11969	53·50	24·61
16135	37·81	25·80
19458	29·99	26·99
24504	22·13	29·12
27740	18·24	31·13
32721	14·28	33·71
36030	11·93	36·65
38092	10·38	39·88
40048	8·849	44·46
40711	8·002	48·36
40894	6·403	Flüssigkeit sichtbar

$t = 238$

P *mm* Hg	spec. Vol.	Dampf-dichte
3699	186·3	23·04
7896	193·7	23·21
8673	67·1	23·87
16322	37·81	25·73
24988	22·14	28·70
33767	14·29	32·92
40186	9·597	41·10
41412	8·849	43·33
42448	8·002	46·75
43282	7·202	50·94
43694	6·404	Flüssigkeit sichtbar

$t = 242$

P *mm* Hg	spec. Vol.	Dampf-dichte
3719	186·3	23·10
7321	92·46	23·62
12238	53·51	24·45
16566	37·82	25·54
20216	30·00	26·39
25554	22·14	28·30
29372	18·25	29·86
34093	14·29	32·86
32769	11·94	35·56
42658	8·850	42·39
44056	8·002	45·39

$t = 243·1$

P *mm* Hg	spec. Vol.	Dampf-dichte
3721	186·3	23·12
8783	76·71	23·77
12260	53·51	24·45
16611	37·22	25·53
20158	30·01	26·39
25570	22·14	28·33
29438	18·25	29·85
34546	14·29	32·50
39192	11·94	35·28
43228	8·850	41·92
44367	8·002	45·17

$t = 246$

P *mm* Hg	spec. Vol.	Dampf-dichte
3750	186·3	23·08
7465	92·57	23·34
12381	53·52	24·29
16817	37·83	25·35
20430	30·01	26·31
25936	22·14	28·09
29929	18·25	29·35
34928	14·29	32·31
38795	11·94	34·82
44053	8·851	41·36

) Auch BATTELI[1]) hat die Isothermen des Alkoholdampfs bis über die e Temperatur hinaus experimentell bestimmt. Seine Beobachtungen lassen ırch die etwas modificirte CLAUSIUS'sche Formel

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{\mu} - nT^{\nu}}{(v + \beta)^2}$$

len. Wenn 1 *gr* Substanz zu Grunde gelegt wird und die Volumina in e Drucke in *mm* Hg gemessen werden, so haben die Constanten folgende

$R = 1343·80$	$m = 432449000$
$\alpha = 0·941$	$n = 14·10^{-8}$
$\beta = 0·851$	$\mu = 0·71373$
	$\nu = 4·7151$

e beobachteten Werthe sind folgende:

$= -16·24$

Hg	v *ccm*
8	112564
0	86278·5

$t = -12·06$

p	v
3·54	99334·2
5·32	65874·2

$t = -8·54$

p	v
4·21	84516·1
6·84	51886·0

$t = -1·85$

p	v
5·05	72100·1
8·29	43886·7
11·78	30852·6

BATTELLI, Mem. dell.' Accad. di Torino (2) 43. pag. 27. 1893.

$t = + 5·40$

p	v
7·92	47254·3
11·82	31541·8
17·62	21152·4

$t = 8·75$

p	v
9·70	38916·8
11·47	20428·1
22·42	16806·3

$t = 16·22$

p	v
18·16	21335·8
30·85	12541·4
35·21	10975·5

$t = 20·41$

p	v
27·67	14144·2
37·26	10512·8
45·55	8589·8

$t = 24·33$

p	v
27·88	14251·6
42·35	9356·8
56 62	6990·9

$t = 58·46$

p	v
109·25	4036·21
216·20	2030·85
332·45	1316·40

$t = 79·10$

p	v
211·70	2190.61
431·10	1075·35
655·75	704·35
789·65	582·82

$t = 99·83$

p	v
389·20	1235·30
671·20	725·30
1289·00	375·264
1694·40	283·152

$t = 134·86°$

p	v
595·7	908·10
1026·8	533·27
2630·55	198·315
3462·4	148·515
4957·2	100·900

$t = 150·05°$

p	v
633·5	891·83
1356·6	412·280
2918·2	186·389
5300·5	98·314
6539·9	76·616
7415·1	67·400

$t = 178·41°$

p	v
1325·3	454·638
2790·8	210·751
5368·7	105·852
10162·3	51·654
14203·5	34·351

$t = 198·22°$

p	v
1498·1	418·332
2957·1	208·254
4971·8	120·816
10661·0	52·348
20649·1	22·564

$t = 215·64°$

p	v
1698·0	382·415
3440·5	185·963
6505·0	95·373
12260·0	47·318
23965·8	20·155
29100·2	14·910

$t = 231·46°$

p	v
2057·5	322·971
4059·6	160·116
8303·0	75·262
14298·1	41·268
28695·9	17·646
37515·2	10·148

$t = 239·52°$

p	v
2280·5	297·580
4721·6	140·257
9538·2	65·464
22846·9	24·187
35121·0	12·974
41580·0	9·239
44151·8	7·791

$t = 241·66°$

p	v
2430·6	280·416
4732·0	140·574
8882·4	72·476
17792·1	33·255
35680·5	12·915
46134·6	6·274
49331·8	3·153
52908·3	3·904

$t = 244·83°$

p	v
2524·1	272·315
5471·4	122·594
12291·5	51·301
20619·0	28·166
40186·0	10·742
48985·0	4·883
54244·1	3·268
04350·1	2·754

M. Normaler Propylalkohol.

30) RAMSAY und YOUNG[1]) haben die Isothermen von Propylalkohol bis über die kritische Temperatur hinaus bestimmt. Ihre Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt. In dieser sind für verschiedene Drucke und Temperaturen die Dampfdichten (bezogen auf $H_2 = 2$) für ungesättigten Dampf angegeben. Wenn der

[1]) RAMSAY und YOUNG, Phil. Trans. 180a, pag. 137. 1889.

npf dem MARIOTTE'schen Gesetz folgte, so müssten diese Zahlen alle einander ch und zwar = 30 sein, entsprechend der Formel C_3H_7OH.

ke	Temperaturen											
	130°	150°	180°	200°	220°	230°	240°	250°	260°	263·64° krit. Tp.	270°	280°
0	32·49	31·95	31·59	31·93	31·11	30·99	30·93	—	30·80	—	—	30·70
0	—	34·41	33·06	32·46	32·04	31·86	31·71	—	31·50	—	—	31·32
0	—	—	34·80	33·75	33·02	32·76	32·52	—	32·16	—	—	31·89
0	—	—	37·02	35·19	34·17	33·73	33·39	—	32·90	—	—	32·50
0	—	—	—	37·11	35·43	34·86	34·38	—	33·66	—	—	33·12
0	—	—	—	39·42	36·93	36·16	35·50	—	34·51	—	—	33·78
0	—	—	—	—	38·85	37·74	36·84	—	35·48	—	—	34·47
0	—	—	—	—	41·26	39·63	38·41	37·44	36·51	—	35·86	35·23
0	—	—	—	—	44·40	41·97	40·23	38·89	37·72	—	36·84	36·09
0	—	—	—	—	—	45·00	42·30	40·47	39·00	—	37·89	36·47
0	—	—	—	—	—	48·99	44·94	42·33	40·51	—	36.10	38·02
0	—	—	—	—	—	—	48·42	44·70	42·25	—	40·28	39·15
0	—	—	—	—	—	—	53·76	47·70	44·28	—	42·03	40·41
0	—	—	—	—	—	—	—	51·16	46·62	—	43·83	41·82
0	—	—	—	—	—	—	—	57·90	49·80	—	46·02	43·38
0	—	—	—	—	—	—	—	—	54·66	51·90	48·72	45·24
0	—	—	—	—	—	—	—	—	61·80	56·97	52·11	47·48
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64·32	56·40	50·01
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62·64	53·16
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	57·12
0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62·40

N. Essigsäure.

31) RAMSAY und YOUNG[1]) haben die ungesättigten Dämpfe von Essigsäure in ıg auf ihr Verhalten gegen das MARIOTTE und GAY-LUSSAC'sche Gesetz unter- ıt. In der folgenden Tabelle sind die Dampfdichten der ungesättigten Dämpfe ›geben, bezogen auf $H_2 = 2$. Wenn die Essigsäure dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC- ›n Gesetz folgte und ihre Moleküle einfach wären, müssten alle diese Zahlen 0 sein. Die sehr starken Abweichungen von dieser Zahl zeigen an, dass ıt die gewöhnlichen Abweichungen vom MARIOTTE'schen Gesetz vorliegen dern dass bei niederer Temperatur Doppelmoleküle vorhanden sind.

P Drucke *mm*	Temperaturen							
	40°	50°	60°	70°	80°	100°	120°	140°
20	54·22	50·62	47·04	43·55	40·45	35·63	32·75	31·32
40	—	53·61	50·38	47·12	43·86	37·92	34·01	32·12
100	—	—	—	51·21	48·07	41·81	36·58	33·72
300	—	—	—	—	—	48·50	42·79	38·05
500	—	—	—	—	—	—	46·71	41·42
1000	—	—	—	—	—	—	—	46·81
2000	—	—	—	—	—	—	—	—
5000	—	—	—	—	—	—	—	—
10000	—	—	—	—	—	—	—	—
16000	—	—	—	—	—	—	—	—
20000	—	—	—	—	—	—	—	—
24000	—	—	—	—	—	—	—	—

1) RAMSAY und YOUNG, Journ. Chem. Soc. 49, pag. 790. 1886.

Druck mm	Temperaturen 160°	180°	200°	220°	240°	260°	280°
20	—	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	—	—
100	32·10	31·13	—	—	—	—	—
200	34·77	32·66	—	—	—	—	—
500	36·88	34·01	—	—	—	—	—
1000	41·82	37·39	—	—	—	—	—
2000	47·81	42·58	32·64	35·82	34·00	32·89	32·21
5000	—	—	47·90	42·39	38·79	36·39	34·66
10000	—	—	—	—	47·60	42·80	39·10
16000	—	—	—	—	—	53·00	45·45
20000	—	—	—	—	—	—	51·34
24000	—	—	—	—	—	—	60·70

III. Zustandsgleichung der Dämpfe.

32) Die Abweichungen der Gase und ungesättigten Dämpfe vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz wurden von VAN DER WAALS[1]) auf zwei Ursachen zurückgeführt, nämlich 1) darauf, dass bei der Zusammendrückung eines Gases nicht der ganze Raum, den das Gas einnimmt, verkleinert werden kann, sondern nur der Raum, welcher übrig bleibt, wenn man das Volumen der vorhandenen Moleküle, resp. eine davon abhängige Grösse abzieht. Statt v in der MARIOTTE'schen Formel ist also zu setzen $v - b$, wo b nach VAN DER WAALS das 4fache Volumen aller Moleküle bedeutet[2]). Die zweite Ursache beruht darauf, dass zur Volumenverkleinerung nicht bloss der äussere Druck p wirksam ist, sondern auch noch die inneren Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, welche VAN DER WAALS als dem Volumen des Gases umgekehrt quadratisch proportional setzt, sodass die Formel von VAN DER WAALS lautet

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Dabei nimmt VAN DER WAALS stets an, dass das Volumen in Theilen des Anfangsvolumens d. h. beim Druck $p = 1$ Atm. und bei der Temperatur $T = 273°$ gemessen wird. Es ist dann also

$$(1 + a)(1 - b) = 273R,$$

woraus sich R berechnet. Für verschiedene Gase ist R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht. Diese Formel wurde von VAN DER WAALS zunächst auf Kohlensäure angewendet, dann auch auf Aethylen und Stickoxydul und gab in den damals bekannten Grenzen der Temperaturen und Drucke sehr gut über einstimmende Werthe. Auch ROTH[3]) wendete die VAN DER WAALS'sche Formel auf seine Messungen an und fand nur, dass das b etwas variabel ist, was schon VAN DER WAALS selbst als möglich hingestellt hatte. (S. dieses Handbuch, Bd. I, pag. 520) GRIMALDI[4]) berechnete a und b nach VAN DER WAALS für Thiophen ($a = 0·0365$, $b = 0·00496$). Die weiteren Versuche von ANDREWS über die Kohlensäure vom Jahre 1876 liessen sich aber nicht direkt mittelst der VAN DER WAALS'schen

[1]) VAN DER WAALS, Continuität 1873, deutsch von F. ROTH, Leipzig 1881.

[2]) S. HEILBORN, EXNER, Rep. 27, pag. 369. 1891, der beweist, dass b, dividirt durch das Molekularvolumen, nicht $= 4$, sondern $= 4\sqrt{2}$ ist.

[3]) ROTH, WIED. Ann. 11, pag. 28. 1880.

[4]) GRIMALDI, Gazz. chim. Ital. 16, pag. 63. 1886.

Formel darstellen, wenn die Grösse a als eine Constante, die auch von der Temperatur unabhängig wäre, angenommen würde, und CLAUSIUS[1]) machte es wahrscheinlich, dass a eine Temperaturfunction sei. Zunächst setzte er versuchsweise $a = \frac{K}{T}$ für Kohlensäure, müsste aber dann[2]) eine allgemeinere Form $a = AT^{-n} - B$ einführen, worin n und B neue Constanten sind. Weiter aber führte er in dem Druckglied $\frac{a}{v^2}$ statt der Grösse v allein die Grösse $v + \beta$ ein, welche gar keine theoretische Begründung hat, sodass die CLAUSIUS'sche Formel

$$\left(p + \frac{AT^{-n} - B}{(v + \beta)^2}\right)(v - b) = RT$$

nur als eine Interpolationsformel mit 5 Constanten, ohne specielle theoretische Begründung anzusehen ist. In dieser Formel berechnete er die Constanten für

Aether	$A = 15{\cdot}607$	$B = 0{\cdot}0044964$	$n = 1{\cdot}19233$	
	$b = 0{\cdot}0010876$	$\beta = 0{\cdot}0006476$	$R = 1{\cdot}4318$	
Wasser	$A = 45{\cdot}17$	$B = 0{\cdot}00737$	$n = 1{\cdot}24$	$R = 47{\cdot}05$
	$b = 0{\cdot}000754$	$\beta = 0{\cdot}001815$		

Kohlensäure $A = 5533$ $B = 0$ $n = 1$ $b = 0{\cdot}000426$ $\beta = 0{\cdot}000494$ $R = 19{\cdot}273$

Einheiten sind dabei für den Druck der Druck eines Kilogrammgewichts auf den Quadratmeter, und für das Volumen das Volumen 1 Kilo des Gases in Kubikmetern.

Aus der VAN DER WAALS'schen Formel ergeben sich die Constanten des kritischen Punktes

$$R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b} \qquad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2} \qquad \varphi = 3b,$$

während sie aus der CLAUSIUS'schen Formel ($n = 1$) gesetzt

$$\vartheta^2 = \frac{8}{27}\frac{c}{R(b + \beta)} \qquad \pi^2 = \frac{1}{216}\frac{Rc}{(b + \beta)^3} \qquad \varphi = 3b + 2$$

sich ergeben. DICKSON[3]) berechnete aus den von CLAUSIUS angegebenen Werthen der Constanten für Kohlensäure

$$\vartheta = 30° \qquad \pi = 77 \text{ Atm.} \qquad \varphi = \frac{1}{223},$$

welche in Anbetracht der vielen Constanten nicht besonders mit der Erfahrung stimmen[4]).

33) Auch SARRAU[5]) wendete zuerst die CLAUSIUS'sche Form

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{K^{T-1}}{(v + \beta)^2}$$

um die Beobachtungen von AMAGAT über Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Sumpfgas, Kohlensäure, Aethylen zu berechnen, fand aber, dass die ursprüngliche VAN DER WAALS'sche Formel die Beobachtungen an Kohlensäure besser wiedergiebt, und wendete endlich[6]) eine etwas modificirte Formel an:

---

[1]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 9, pag. 337. 1880.

[2]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279. 1881.

[3]) DICKSON, Phil. mag. (5) 10, pag. 40. 1888.

[4]) S. auch STOLETOW, Beibl. 6, pag. 735. 1882.

[5]) SARRAU, Compt. rend. 94, pag. 639, 718, 845. 1882.

[6]) SARRAU, Compt. rend. 101, pag. 941. 1145. 1885.

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{k\varepsilon^{-T}}{(v + \beta)^2},$$

aus welcher er für die Versuche von AMAGAT über Kohlensäure die Constanten berechnete. Wird als Druckeinheit 1 Atm. genommen, als Volumeneinheit dasjenige bei 0° und 1 Atm., und setzt man $R = \frac{1}{273}$, so sind die Constanten

$$\alpha = 0{\cdot}000846 \qquad \beta = 0{\cdot}001004$$
$$k = 0{\cdot}016253 \qquad \varepsilon = 1{\cdot}00276.$$

Ebenso berechnete er später[1]) die Constanten für Stickstoff zu $R = \frac{1}{273}$ $\alpha = 0{\cdot}001276$, $\log k = 3{\cdot}65220$, $\log(\log \varepsilon) = 9{\cdot}14327 - 10$, woraus sich der kritische Druck zu 32·91 Atm., die kritische Temperatur zu − 142° ergiebt.

Die CLAUSIUS'sche Formel wurde von FITZGERALD[2]) auf die Versuche von RAMSAY und YOUNG über Alkohol angewendet.

In der erweiterten Form

$$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{mT^{\mu} - nT^{-\nu}}{(v + \beta)^2}$$

wurde sie von BATTELLI (s. oben) zur Darstellung seiner Untersuchungen verwendet

BATTELLI bestimmte folgende Constanten, für welche 1 *gr* Substanz, *ccm* als Volumeneinheit, *mm* Hg als Druckeinheit zu Grunde liegen

Substanz	R	α	β	m	n	μ	ν
Aether	832·01	1·098	0·764	8134004	248·8	0·19302	0·40101
Schwefelkohlenstoff . .	819·71	0·684	0·327	12858324	95·877	0·23021	1·9420
Wasser	3430·92	0·746	0·137	57288567	7711·6	0·22015	0·12235
Alkohol	1843·80	0·941	0·851	432440000	$14{\cdot}10^{-8}$	0·71373	4·7151

34) Für Gase, welche bei höherer Temperatur eine Zersetzung erfahren, leitete SWART[3]) die Gleichung ab:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = [1 + (a - 1)x]\, RT,$$

während G. JÄGER[4]) die CLAUSIUS'sche Gleichung auf die der SARRAU'schen ähnliche Form brachte

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{ae^{-\frac{T}{T}}}{T(v + c)^2}$$

35) Die VAN DER WAALS'sche Formel ist vielfach auch theoretisch ergänzt worden, ohne dass man aber dadurch zu einfachen Resultaten gelangte.

So hat KAMMERLINGH OMNES[5]) das b in der VAN DER WAALS'schen Formel als variabel angenommen. Wenn m das Volumen aller Moleküle in der Volumeneinheit, r eine Zahl, χ eine für alle Körper gleiche Function ist, dann lautet seine allgemeine Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - rm)\,\chi\left(\frac{m}{v}\right) = RT.$$

[1]) SARRAU, Compt. rend. 110, pag. 880. 1890.

[2]) FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 216. 1887.

[3]) SWART, Dissertation Amsterd. 1890, Beibl. 15, pag. 339.

[4]) G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1675. 1892.

[5]) KAMMERLINGH OMNES, k. Ak. Vetensk. Amsterdam 1881, Beibl. 5, pag. 718.

AMAGAT[1]) setzte allgemein

$$p(v-\alpha)=\varphi(v)\left[T-\frac{M(v-\alpha)}{v^m+av^{m-1}}+\ldots k\right],$$

welche Formel natürlich die von VAN DER WAALS als speciellen Fall enthält.

Andere Formen, ohne Interesse, gaben SCHMIDT[2]) und THIESEN[3]), während MAREK[4]) eine Methode — ohne Werth — vorschlägt, um die Zustandsgleichung experimentell zu bestimmen.

36) DE HEEN[5]) fand aus seiner Theorie der Flüssigkeiten den allgemeinen Ausdruck

$$(P+\Pi)(V-v)=const,$$

worin aber

$$\Pi=\frac{a}{V}m$$

gesetzt wird, und m die Zahl 1·166 bedeutet. Für Sauerstoff und Stickstoff berechnete er die Beobachtungen nach dieser Formel, welche aber für ausgedehnte Intervalle noch weniger stimmen kann, als die Formel von VAN DER WAALS. Aus besonderen Vorstellungen über die Kräfte zwischen den Molekülen eines Gases schloss LAGRANGE[6]), dass

$$p=f\frac{T}{\rho}\frac{\left(\frac{r}{\rho}\right)^2}{1-\left(\frac{r}{\rho}\right)^2}-A$$

ist, wo f eine Constante, r der Radius, ρ die halbe Entfernung der Moleküle, A eine Function der Anziehung ist und berechnete für Wasserstoff bei 4° $\frac{r}{2\rho}=0·07$ bei Kohlensäure von 0° $\frac{r}{2\rho}=0·1215$. SCHILLER[7]) zeigte, dass, um die JOULE-THOMSON'schen Versuche in ihrer Vervollständigung durch NATANSON darzustellen, die CLAUSIUS'sche Gleichung der Form bekommen müsste

$$\left(p+\frac{\lambda+\mu p}{T(v+\beta)^2}\right)(v-\gamma T)=RT,$$

in welcher λ, μ, β, γ, R Constanten sind.

SUTHERLAND[8]) kam durch theoretische Untersuchung der Molekularkräfte auf die Form

$$pv=RT\left(\frac{1+\frac{k}{2}}{v-\frac{k}{2}}\right)-\frac{b}{v},$$

während BRILLOUIN ganz allgemeine Betrachtungen über die möglichen Formen der Zustandsgleichung aufstellte.

---

1) AMAGAT, Compt. rend. 94, pag. 847. 1882.

2) SCHMIDT, Abh. d. böhm. Ges. der Wiss. 1. Folge 6. Prag 1867; WIED. Ann. 11, pag. 171. 1880.

3) THIESEN, WIED. Ann. 24, pag. 467. 1885.

4) MAREK, CARL. Rep. 18, pag. 544. 1852.

5) DE HEEN, Bull. Ac. Belg. (3) 14, pag. 46. 1887.

6) LAGRANGE, Bull. Ac. Belg. 76, pag. 171. 1883.

7) SCHILLER, WIED. Ann. 40, pag. 149. 1890.

8) SUTHERLAND, Phil. mag (5) 35, pag. 111. 1893.

37) VAN DER WAALS hatte seine Gleichung zunächst aufgestellt, indem er von der kinetischen Gastheorie ausging. Eine weitere Analyse des kinetischen Problems führte VIOLI[1]) auf die Form

$$p + \frac{a}{2\,[v(1-b)(1-at)]^2}\, v(1-b) = R,$$

worin a, b, vom Molekulargewicht μ und von der Anzahl der Atome im Molekül abhängen.

Ausführliche Untersuchungen über die Zustandsgleichung aus der kinetischen Gastheorie stellte TAIT[2]) an. Er kam auf die Form

$$p(v-\beta) = RT - \frac{A}{v-\gamma} + \frac{E}{v-a}$$

und bestätigte sie auch an den Messungen von ANDREWS. Später stellte er[3]) für Aether die Gleichung auf

$$p = 27\cdot 2\left(1 - \frac{(v-3\cdot 5)^3}{v^3(v-1\cdot 5)}\right).$$

Eine Discussion über die Formel von VAN DER WAALS gegenüber der von TAIT fand zwischen RAYLEIGH, KORTEWEG und TAIT statt[4]).

38) In einer Reihe von Arbeiten hat ANTOINE[5]) eine ganz andere Form der Zustandsgleichung auf Kohlensäure und Stickstoff angewendet, nämlich für Kohlensäure

$$\log pv = \frac{A}{B+t},$$

für Stickstoff

$$pv = D(p+t),$$

worin $\beta = 273\cdot 6 - Vp$, $D = 2\cdot 830 + 0\cdot 00191\,p''$ ist. Diese Darstellungen haben natürlich keinerlei Bedeutung[6]).

39) Aus der Formel von VAN DER WAALS ergiebt sich, dass für constantes Volumen der Zusammenhang zwischen Druck und Temperatur dargestellt ist durch

$$p = \gamma T - \delta,$$

also p eine lineare Function von T ist. Nach CLAUSIUS-SARRAU wäre dagegen

$$p = \gamma T - \delta\varepsilon^{-T}.$$

Nun haben RAMSAY und YOUNG bei ihren ausgedehnten Messungen über Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol, Essigsäure[7]) u. s. w. immer die lineare Formel $p = \gamma T - \delta$ bestätigt gefunden. FITZGERALD[8]) hat dazu die Bemerkung gemacht, dass aus $p = \gamma T - \delta$ folgt, dass die specifische Wärme c_v bei constantem Volumen nur eine Function der Temperatur, nicht des Volumens ist, und dass für die Dämpfe sich die Energie und die Entropie in den Formen darstellen lassen müssen

$$U = \varphi(T) + \psi(v)$$
$$S = \varphi_1(T) + \psi_1(v).$$

Obwohl aber RAMSAY und YOUNG fanden, dass bei constantem Volumen

$$p = \gamma T - \delta$$

---

[1]) VIOLI, Rend. Acc. Lincei 4, pag. 285, 316, 462, 513. 1888.
[2]) TAIT, Proc. Edinb. Soc. 16, pag. 65. 1889.
[3]) TAIT, Proc. Edinb. Soc. 18, pag. 265. 1891.
[4]) S. Nature, Bd. 45, pag. 80, 152, 199. 1891.
[5]) ANTOINE, Compt. rend. 108, pag. 896. 1889; Compt. rend. 110, pag. 1122. 1890.
[6]) S. auch die Arbeiten von PUSCHL, Monatshefte für Chemie 1888, pag. 98; 8, pag. 327. 1889.
[7]) RAMSAY u. YOUNG, Phil. mag. (5) 23, pag. 435. 1887; 24, pag. 196. 1887 u. s. w.
[8]) FITZGERALD, Proc. Roy. Soc. 42, pag. 50. 1887.

ist, behaupten sie jedoch ausdrücklich, dass γ und δ nicht in so einfacher Weise vom Volumen abhängen, wie es die VAN DER WAALS'sche Formel verlangt. Nach dieser wäre nämlich

$$\gamma = \frac{R}{v - b} \qquad \delta = \frac{a}{v_2}.$$

40) Für ein Gas, welches aus zwei Bestandtheilen gemischt ist, hat VAN DER WAALS[1]) seine Formel erweitert. Setzt man nämlich das Mischungsverhältniss der beiden Substanzen gleich x, so wird

$$p = \frac{MRT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2},$$

worin

$$a_x = a_1(1 - x)^2 + 2a_{12}x(1 - x) + a_2x^2$$
$$b_x = b_1(1 - x) + b_2x$$

ist. Diese Gleichung ist von VAN DER WAALS selbst, dann von KORTEWEG[2]) BLÜMCKE[3]) zu interessanten theoretischen Untersuchungen, von KUENEN[4]) zu interessanten experimentellen Forschungen über Gemische von Kohlensäure und Chloräthyl benutzt worden, auf die jedoch hier nur hingewiesen werden kann

---

[1]) VAN DER WAALS, Arch. néerlandais 24, pag. 1. 1890; Beibl. 14, pag. 570.

[2]) KORTEWEG, Arch. néerl. 24, pag. 295. 1890.

[3]) BLÜMCKE, OSTWALD's Zeitschr. 6, pag. 153, 407. 1890; 8, pag. 554. 1891; 9, pag. 78 722. 1892.

[4]) KUENEN, Dissertation, Leyden 1892, 67 etc.; Beibl. 16, pag. 521; Ak. Vetensk. Amsterdam, pag. 15. 1892; Beibl. 17, pag. 21; OSTWALD's Zeitschr. 11, pag. 38. 1893.

GRAETZ.

Sachregister.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)

U.

V.

W.

Namenregister.

(Die Zahlen geben die Seiten an.)

A

B

K

L

M

Q

R

S

Druckfehlerverzeichniss.

Band I.

pag. 634, Zeile 5 v. u. lies: »Rohrzucker $k \cdot 10^{-7} \frac{cm^2}{sec} = 39{\cdot}9$« statt: $36{\cdot}1$«.

Band II 1.

pag. 395, Zeile 4 v. o. lies: »1000° und 2000°« statt: »1000° und 3000°«.
„ 395, „ 14 v. u. lies: »3500°« statt: 3000—5000°«.
„ 398, „ 2 v. u. lies: »$sin\ \varepsilon$« statt: »$sin\ e$«.
„ 399, „ 18 v. o. lies: »fallen« statt: »falle«.
„ 400, „ 7 v. o. lies: »$\frac{d\lambda}{\lambda}$« statt: »$\frac{\lambda}{d\lambda}$«.
„ 404, „ 9 v. u. lies: »$\frac{\delta}{2}$« statt: »δ_2«.
„ 405, „ 3 v. o. lies: »$cos\left(i + \frac{\delta}{2}\right)$« statt: »$cos\left(i + \delta\frac{\delta}{2}\right)$«.
„ 408, „ 15 v. u. lies: »$2ax$« statt: »$2\alpha x$«.
„ 408, „ 12 v. u. lies: »AP« statt: »AP^2«.
„ 409, „ 10 v. u. lies: »$\frac{a}{\rho}$« statt: »$\frac{a}{3}$«.
„ 409, „ 5 v. u. lies: »Licht« statt: »Lichtquellen«.
„ 411, „ 7 v. u. lies: »$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{m\rho}{e} \frac{1}{cos\frac{s}{\rho}}$« statt: »$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{me}{\rho} cos\,\varphi$«.
„ 411, „ 6 v. u. lies: »$s = \frac{m\rho}{e}\lambda$« statt: »$s = \frac{me}{\rho}\lambda$«.
„ 412, „ 32 v. o. lies: »$\frac{e'}{e}$« statt: »$\frac{e'}{c}$«.
„ 413, „ 23 v. u. lies: »das negative« statt: »das positive«.
„ 417, „ 18 v. u. lies: »An Stelle der *D*-Linien in sechster Ordnung befindet sich bekanntlich gleichzeitig Licht von der Wellenlänge: $6 \times 589\ \mu\mu = 3534\ \mu\mu$, $\frac{1}{2} \times 3534$, $\frac{1}{3} \times 3534$, $\frac{1}{4} \times 3534$, $\frac{1}{5} \times 3534$, $\frac{1}{6} \times 3534$ u. s. w. Das Prisma zerlegt also das Licht ins . . . . .«
„ 419, „ 7 v. o. lies: »Gleichgewichtslage« statt: »Schwerpunkt«.
„ 421, „ 2 v. u. lies: »Wellen stärker« statt: »Wellenstärken«
„ 422, „ 13 v. u. lies: »3500« statt: «5000«.
„ 423, „ 5 v. o. lies: »sphäre« statt: »späre«.
„ 428, „ 16 v. o. lies: »²)« statt: »³)«.
„ 431, „ 12 v. u. lies: »HUGGINS« statt: »HUYGINS«.
„ 435, „ 18 v. u. lies; »nun« statt: »nur«.
„ 525, „ 1 v. o. statt: »$2\alpha x$« lies: »$2ax$«.
„ 530, „ 1 v. u. statt: »$\frac{1 + sin\,\pi\frac{\omega_1}{\varphi}}{\pi\frac{\omega_1}{\varphi}}$« lies: »$1 + \frac{sin\,\pi\frac{\omega_1}{\varphi}}{\pi\frac{\omega_1}{\varphi}}$«.
„ 585, „ 18 v. u. statt: »schwach« lies: »schwaches«.
„ 608, „ 7 v. u. statt: »$sin\frac{\pi}{2}v^2$« lies: »$cos\frac{\pi}{2}v^2$«.

pag. 608, Zeile 6 v. u. statt: »$\cos\frac{\pi}{2}v^2$« lies: »$\sin\frac{\pi}{2}v^2$«.

„ 698. „ 4 v. u. statt: »sodass man« lies: »sodass, wenn man«.

„ 610, „ 6 v. o. statt: »$_{\frac{1}{2}}\pi$« lies: »$\frac{v}{2}\pi$«.

„ 613, „ 11 v. u. statt: »dt« lies: »at«.

„ 614, „ 15 v. o. statt: »Schnittfläche« lies: »Fläche«.

„ 617, „ 13 v. u. statt: »at« lies: »dt«.

„ 618, „ 2 v. u. statt: »MARY« lies: »MAKY«.

„ 618, „ 1 v. u. statt: »1873« lies: »1893«.

„ 688, Formeln (2) liess: »$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = b\Delta v -$« etc. statt: »$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = a\Delta v -$« etc.

»$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = c\Delta w -$« etc. statt: »$\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} = a\Delta w -$« etc.

Durch ein Versehen beim Drucke sind in der 3. Abtheilung, 19. Lieferung (Optik), folgende Irrthümer stehen geblieben, deren Berichtigung hier nachgetragen wird:

1. Im Druckfehlerverzeichniss:

pag. 844, Zeile 26 v. u. statt: »(pag. 35 ff.)« lies: »(pag. 48 ff.)«.

„ „ 22 v. u. statt: »$a O$, die Abbildung also rechtläufig, wie der, dass $a O''$« lies: »$a < O$, die Abbildung also rechtläufig, wie der, dass $a > O''$«.

„ „ 13 v. u. statt: »die optrische Abbildung« lies: »dioptrische Abbildung«.

„ „ 11 v. u. statt: »pag. 34« lies: »pag. 47«.

„ vor Zeile 2 v. u. ist einzuschalten: pag. 376, Zeile 19 v. o. und Zeile 15 v. u. ist hinter »alles« einzuschieben »ausser dem geradlinigen abgebildeten Theil $A'E$«.

pag. 845, nach Zeile 10 v. o. ist einzuschalten: »pag. 454, Zeile 13 v. u. statt »des Albedo« lies »des Albedo«, »pag. 456, Zeile 16 v. u. statt »Empfindung« lies »Empfindlichkeit«.

„ Zeile 17 v. u. »Die Correktur für pag. 544« soll heissen: »pag. 544, Zeile 19 v. o. ist das Wort »zuerst« zu streichen«.

2. Im Sachregister:

pag. 846, unter »Aberration« statt: »Longitudinal« lies: »longitudinale«.

„ unter »Absorbirende Medien« statt: »Brechungen« lies: »Brechung an . . «.

pag. 847, unter »Durchsichtige Medien« statt: »Molekularwirkungstheorie« lies: »Molekularwirkungstheorien«, ferner statt: »erweiterte 657—680« lies: »erweiterte 657—660«.

„ Spalte 2, Zeile 4 v. u. statt: »Leuchtkraft-Lichtstärke« lies: »Leuchtkraft = Lichtstärke«.

„ „ 3, „ 1 v. o. statt: »Lichtmasse« lies: »Lichtmaasse«.

„ „ „ Zeile 5 v. o. statt »Limen« lies: »Linsen«.

„ „ nach Zeile 11 v. o. ist einzuschalten: »Metalle, siehe absorbirende Medien«.

„ „ Zeile 24 v. u. statt: »Pentrationsvermögen« lies: »Penetrationsvermögen«.

„ „ „ 17 v. u. statt: »Photometrie 450—69« lies: »Photometrie 450—469«.

pag. 848, Spalte 2, Zeile 9 v. u. statt: »Semibilisatoren« lies: »Sensibilisatoren«.

„ „ 3, nach Zeile 1 ist einzuschalten: »Theorie des Lichtes 641 u. f.«

3. Im Inhaltsverzeichniss.

pag. 856. Im neunten Artikel statt: »Bewegung« lies: Begrenzung«.

Band II 2.

pag. 7, Zeile 10 v. u. lies: »zur Siedetemperatur« statt: »zum Siedepunkt«.

„ 11, „ 11 v. u. lies: »gesättigter« statt »gesättigten«.

„ 15, { „ 7 v. u. / i. d. Anmerkg.[2] } lies: »MAREK« statt: »MARCK«.

„ 19, Zeile 13 v. o. lies: »entspricht« statt »entspriaht«.

„ 26, „ 6 v. u. lies: »allfällig« statt »abfällig«.

„ 27, „ 12 v. u. lies: »hypsothermometrisch« statt: »hyphothermometrisch«.

„ 31, „ 13 v. u. ist nach waren »das sind« zu streichen.

„ 31, „ 15 u. 16 v. u. sind die Worte »Verkürzung« und »Verkleinerung« zu vertauschen.

pag. 35, Zeile 21 v. o. sind zwischen »Metall-, Milchglas-, Holz- und Papierscalen« »Bindestriche« zu setzen.

" 37, " 20 v. u. lies: »Cristallglas« statt: »Christallglas«.

" 39, " 19 v. o. lies: »Toluolthermometer« statt: »Tolluolthermometer«.

" 39, " 4 v. u. lies: »Toluol« statt: »Tolluol«.

" 39, " 16 v. u. lies: »sehr« statt: »rehr«.

" 40, " 1 v. o. lies: »Toluol-Thermometer« statt: »Tolluolthermometer«.

" 48, " 12 v. u. muss die Formel heissen: »$3\beta_{0\cdot100} = \frac{p(1 + \gamma_{0\cdot100} \times 100) - P}{100\,P}$«.

" 103. Die rechte Seite der Gleichung (12) muss heissen:

$$»\frac{a_2[(\vartheta_2 + x) - \vartheta_2] + b_2[(\vartheta_2 + x)^2 - \vartheta_2^2] + c_2[(\vartheta_2 + x)^3 - \vartheta_2^3]}{1 + a_2\vartheta_2 + b_2\vartheta_2^2 + c_2\vartheta_2^3}«.$$

" 293, Zeile 22 v. o. lies: »Lees« statt: »Less«; ebenso auf derselben Seite Zeile 2 v. u.

" 335, " 22 v. u. lies in der Ueberschrift: »Dieterici« statt: »Dietericie«.

" 335, " 2 v. u. (in der Anmerkung) lies: »Oettingen« statt: »Oettinger«.

" 522, " 5 v. o. statt: »$-\frac{\lambda}{2}u^2 + = lA$« lies: »$-\frac{\lambda}{2}u^2 + lA$«.

" 522, " 14 v. o. statt: »$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{a_2}$« lies: »$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{a^2}$«.

" 525, " 7 v. u. statt: »^{1})« lies: »^{4})«.

" 535, " 10 v. o. statt: »Waal'schen« lies: »Waals'schen«.

" 544, " 15 v. u. statt: »Fig. 566« lies: »Fig. 567«.

" 552, " 6 v. u. statt: »R_2« lies: »R^2«.

" 566, " 4 v. u. statt: »t« lies: »t_1«.

" 567, " 7 v. o. statt: »a_1« lies: »a_1«.

" 577, " 18 v. o. statt: »N« lies: »n«.

" 592, " 10 v. u. statt: »α_1« lies: »α«.

" 594, " 5 v. o. statt: »∂_2« lies: »∂^2«.

" 499, " 7 v. o. statt: »n-Potenz« lies: »n · Potenz«.

Band III 2.

pag. 342, Zeile 27 lies: »$-\frac{\partial P}{\partial \gamma}$«.

" 343, " 1 lies: »$X_{ss'} = -\frac{ii'}{2}\frac{\partial P'}{\partial a}$,« etc.

" 362, " 32 lies: »$\Sigma A ds = -\frac{\partial P}{\partial a}$, $\Sigma B ds = -\frac{\partial P}{\partial b}$, $\Sigma C ds = -\frac{\partial P}{\partial c}$«.

" 364, " 28 lies: »$r^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2$«.

" 391, " 19 lies: »$w\mathfrak{J} + p\frac{d\mathfrak{J}}{dt} = \varepsilon_0 \cos(mt)$«.

" 402, " 25 setze: Hauptbedingung für das Gelingen dieser Versuche ist . . . .

" 406, " 9 lies: »$E_1 = \int(X dx + Y dy)$«.

" 458, " 2 v. u. am Schluss lies: »$-\frac{\partial Y}{\partial z}$ (38)«.

" 470 letzte Zeile: »$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{1}{A^2\mu 4\pi\lambda}\frac{\partial^2 X}{\partial z^2}$«.

---

nhaltsübersicht über das ganze Werk.

I. Band

Allgemeine Physik und Akustik.

Akustik.

II. Band, I. Abtheilung.

Optik.

II. Band, 2. Abtheilung.

Wärme.

III. Band., 1. Abtheilung.

III. Band, 2. Abtheilung.

Namenregister für das ganze Werk.

(Die Zahlen geben die Seiten an. Die römischen Ziffern bedeuten die Bandzahl, a und b die Abtheilung.)

C

D

H

T

U

V

W

Y

Breslau, Eduard Trewendt's Buchdruckerei
(Setzerinnenschule).

